

本教材获深圳大学教材出版资助

普通高等教育“十三五”规划教材

普通高等院校化学化工类系列教材

逄艳 陈彦涛 何传新 主编

深圳大学化学与环境工程学院

高分子科学实验教程

Experimental Course of Polymer Science

清华大学出版社

高分子科学实验教程

逄艳　陈彦涛　何传新　主编

清华大学出版社
北京

图书在版编目(CIP)数据

高分子科学实验教程/逄艳，陈彦涛，何传新主编．—北京：清华大学出版社，2018
ISBN 978-7-302-51988-1

Ⅰ．①高…　Ⅱ．①逄…　②陈…　③何…　Ⅲ．①高分子化学—化学实验—高等学校—教材
Ⅳ．①O63-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 285906 号

责任编辑：袁　琦
封面设计：常雪影
责任校对：王淑云
责任印制：丛怀宇

出版发行：清华大学出版社
网　　址：http://www.tup.com.cn，http://www.wqbook.com
地　　址：北京清华大学学研大厦 A 座　　邮　　编：100084
社 总 机：010-62770175　　邮　　购：010-62786544
投稿与读者服务：010-62776969，c-service@tup.tsinghua.edu.cn
质量反馈：010-62772015，zhiliang@tup.tsinghua.edu.cn
印 装 者：三河市国英印务有限公司
经　　销：全国新华书店
开　　本：185mm×260mm　　印　　张：7.5　　字　　数：178 千字
版　　次：2018 年 12 月第 1 版　　印　　次：2018 年 12 月第1 次印刷
定　　价：29.80 元

产品编号：078816-01



FOREWORD 前言

实验课是实现素质教育和人才培养必不可少的环节。相对于理论课的教学，实验教学的主要特点是直观性、实践性和综合性，在加强学生的素质教育与创新能力的培养等方面有着重要的、不可替代的作用。

高分子科学是一门理论与实践紧密结合的学科，高分子实验对高分子化学、高分子物理和高分子材料的理论发展起到了极大的推动作用。因此，对于本科生进行高分子科学实验的训练非常重要，有助于加深学生对高分子理论课中基本概念、原理和实验方法的理解，应用所学的理论知识解释实验现象，培养学生的创新能力和动手能力。

《高分子科学实验教程》是在原高分子化学实验、高分子物理实验讲义的基础之上，结合多年的教学实践经验编写而成的，并参考了国内相关的高分子理论及实验教材，同时在相关实验的具体操作上做了进一步的细化，增加了综合性实验和设计性实验的相关环节。

本教材是深圳大学化学与环境工程学院"高分子化学实验"和"高分子物理实验"两门课的选用教材。本书第四章"综合及设计性实验"要求学生根据教学要求查阅资料，自行设计实验方案，以此来培养和训练学生独立组织实验和设计实验的综合能力。

本书在编写过程中参考了国内相关的实验教材，在此深表谢意。本书在出版的过程中得到了清华大学出版社的大力支持，同时也得到了深圳大学教材出版基金及广东省教育厅相关项目的资助，在此一并深表谢意。

由于编者水平有限，书中错误和疏漏之处在所难免，恳请读者批评指正。

编者

2018年12月

CONTENTS

目录



高分子科学实验基础

实验教学是以验证并巩固理论知识、掌握并熟练实验操作、培养并运用科研创新力为目的。实验教学最基本的目标，是从感性认知的角度，帮助学生理解理论知识，掌握基本的实验操作和实验技能，培养学生遵守实验规则的良好习惯。

高分子科学是一门实验性很强的学科，作为基本技能的训练，高分子科学实验是高分子教学的重要环节。高分子科学与有机化学有着密切的关系，许多高分子合成反应都是在有机合成反应的基础上建立和发展起来的，因此，高分子科学实验技术是建立在有机化学实验技术的基础之上的，许多基本操作都有共同之处。学好了"有机化学实验"这门课，掌握了基本有机化学实验操作，做起高分子科学实验来就会驾轻就熟。但高分子合成具有其自身的特点，对仪器设备的要求也有所不同，许多应用于高分子合成的方法和手段，在有机化学实验中并不常见。

第一节　实验室安全常识

在高分子科学实验中，经常要使用易燃溶剂和单体，如苯、乙醇，苯乙烯、乙酸乙烯酯等；易燃和易爆试剂，如碱金属、金属有机化合物和过氧化物等；有毒试剂，如硝基苯、甲醇和多卤代烃等；有腐蚀性试剂，如浓硫酸、浓硝酸及溴等。化学试剂使用不当，就可能引起着火、爆炸、中毒和烧伤等事故。玻璃仪器和电器设备使用不当，也会引发事故。因此，实验者应树立安全第一的思想，认真预习和了解所做实验中用到的物品和仪器的性能、用途、可能出现的问题及预防措施，并严格执行操作规程，就能有效地维护人身和实验室的安全，确保实验顺利进行。

一、实验一般注意事项

(1) 实验前须做好预习,了解实验所用药品的性能、危害及使用注意事项。

(2) 写出当天要进行实验的预习报告,上课时老师检查签字。

(3) 熟悉实验室的安全设施和安全防护方法,安全用具如灭火器、沙桶以及急救箱的放置地点和使用方法。

(4) 严禁在实验室内吸烟、喝水或吃食品。保持实验室内安静,不允许佩戴耳机听音乐。

(5) 实验设备的安装和运行应严格按照操作规程进行。

(6) 实验开始前应检查仪器是否完好无损,实验装置安装是否正确稳妥,运行是否平稳。

(7) 实验进行时应该经常注意仪器有否破裂,反应进行是否正常等情况。

(8) 有可能发生危险的实验,在操作时应加置防护屏或戴防护眼镜、面罩和手套等防护措施。

(9) 实验中所用药品,不得随意散失、遗弃。对反应中产生有害气体的实验,应按规定处理,以避免污染环境,影响身体健康。

(10) 实验结束后,应清洁所有用过的仪器,整理干净实验台,将公用仪器摆放整齐。并用自来水和肥皂洗手,实验记录经老师审阅、签字后方可离开实验室。

(11) 值日生要做好清洁卫生工作,关好门、窗,检查水电阀门,经老师允许后方可离开实验室。

二、实验中常遇到的几类安全事故

1. 火警和火灾的预防及灭火常识

(1) 禁止使用易燃、易挥发溶剂的同时使用明火。如直接加热有机溶剂进行重结晶或溶液浓缩操作,务必使用冷凝装置,以免导致溶剂溅出和大量挥发。

(2) 禁止随意抛弃易燃、易氧化化学品,严禁将回流干燥溶剂的钠连同残余溶剂倒入水池。

(3) 易燃、易挥发的废物应倒入指定的回收瓶内,严禁倒入废液缸和垃圾桶内。

(4) 预防电器因长时间通电使用引起过热着火。

因此,应尽可能使用水浴、油浴或加热套进行加热操作,避免使用明火;长时间加热溶剂时,应使用冷凝装置;浓缩有机溶液,不得在敞口容器中进行。应使用旋转蒸发仪等装置,避免溶剂挥发并四处扩散。必须使用明火时,应使明火远离易燃有机溶剂和药品。按常规处理废弃溶剂和药品,经常检查电器是否正常工作,及时更换和修理。要熟悉安全用具(灭火器、石棉布等)的放置地点和使用方法,并妥善保管,不要挪作他用。

如果出现了火警,应根据不同的情况采取相应对策:

(1) 容器中溶剂发生燃烧:移去或关闭明火,将抹布等手边容易拿到的物品(如:笔记本或书等)盖于容器之上,隔绝空气使火焰自熄。

(2) 溶剂溅出并燃烧:移去或关闭明火,尽快移去临近的其他溶剂,使用石棉布盖于火

焰上或者使用二氧化碳灭火器。

（3）碱金属引起的着火：移去临近溶剂，使用石棉布、细沙等覆盖。严禁用水和 CCl_4 灭火器。由于大多数有机溶剂比重低于水，并且烃类溶剂与水不互溶，以免火势随水四处蔓延。

一旦发生了火灾，应保持沉着镇静，不必惊慌失措，并立即采取相应措施，以减少事故损失。

2. 爆炸事故及防范

进行放热反应，有时会因反应失控而导致玻璃仪器炸裂，导致实验人员受到伤害。在这种情况下，应特别注意对眼睛的保护，防护眼镜等保护眼睛的用品应成为实验室的必备品。高分子科学实验中所用到的易爆物有偶氮类引发剂和有机过氧化物等，在进行纯化过程时，应避免高浓度高温操作，尽可能在防护玻璃后进行操作。进行真空减压实验时，应仔细检查玻璃仪器是否存在缺陷，必要时在装置和人员之间放置保护屏。有些有机化合物遇氧化剂会发生猛烈爆炸或燃烧，操作时应特别小心。

3. 中毒事故及防范

过多吸入常规有机溶剂会使人产生诸多不适，有些毒害性物质如苯胺、硝基苯和苯酚等可很快通过皮肤和呼吸道被人体吸收，造成伤害。在不经意时，手会粘有毒害性物质，经口腔而进入人体。因此在使用有毒试剂时，应认真操作，妥善保管；残留物不得乱扔，必须做到有效的处理。在接触有毒和腐蚀性试剂时，必须带橡胶防护手套，操作完毕后立即洗手，切勿让有毒试剂粘到五官和伤口。在进行产生有毒气体和腐蚀性气体反应的实验时，应在通风柜中操作，并尽可能在排到大气之前做适当处理，使用过的器具应及时清洗。在实验室内不得饮食和喝水，养成工作完毕离开实验室之前洗手的习惯。若皮肤上溅有毒害性物质，应根据其性质，采取适当方法进行清洗。

4. 外伤事故及防范

除玻璃仪器破裂会造成意外伤害外，将玻璃棒（管）或温度计插入橡皮塞或将橡皮管套入冷凝管或三通时也会引起玻璃的断裂，造成事故。因此，在操作时，应检查橡皮塞和橡皮管的孔径是否合适，并将玻璃切口熔光，涂少许润滑剂后再缓缓旋转而入，切勿用力过猛。如果造成机械伤害，应取出伤口中的玻璃或固体物，用水洗涤后涂上药水，用绷带扎住伤口或贴上创可贴；大伤口则应先按住主血管以防大量出血，稍加处理后速去就医诊治。

发生化学试剂灼伤皮肤和眼睛的事故时，应根据试剂类型，用大量水冲洗后，再用弱酸或弱碱溶液洗涤。

为了处理意外事故，实验室应备存灭火器、石棉布、硫黄和急救箱等用具。同时需要严格遵守实验室安全规则；养成良好的实验习惯，在从事不熟悉和危险的实验时更应该小心谨慎，防止因操作不当而造成实验事故。

三、试剂的存放和废弃试剂的处理

1. 化学试剂的存放

正确规范地存放和使用化学试剂是化学实验顺利进行的前提，也是实验室财产和人身安全的重要保障。

实验室所有试剂存放时都应具备明确的标签，不得随意散失、遗弃。有些有机化合物遇

氧化剂会发生猛烈爆炸或燃烧，操作时应特别小心。卤代烃遇碱金属时，会发生剧烈反应，伴随大量的热产生，也会引起爆炸。因此，化学试剂应根据它们的化学性质分门别类，妥善存放在适当场所。如烯类单体和自由基引发剂应保存在阴凉处（如冰箱），光敏引发剂和其他光敏物质应保存在避光处，强还原剂和强氧化剂、卤代烃和碱金属应分开放置，离子型引发剂和其他吸水易分解的试剂应密封保存（如充氮的保干器），易燃溶剂的放置场所应远离热源。

在实验中使用药品时务必看清试剂瓶的标签。高分子合成实验中用到的大多数单体和溶剂都有毒性，大多数聚合物虽然无毒，但它们的分解产物常常毒性很强。有机溶剂是脂溶性的，对皮肤和皮下组织有很强的刺激作用，如常用的芳香类试剂不仅会引起湿疹，还会在人体内累积，对神经系统产生极大的危害；甲醇对人体视神经特别有害，所以在实验室使用药品要特别小心，实验前要了解所用试剂的性能和毒性，掌握使用的注意事项。

2. 废弃试剂的处理

在高分子科学实验中产生的废弃试剂大多来源于聚合物的纯化过程，如聚合物的沉淀、分级和抽提。废弃的化学试剂不可倒入下水道中，应分类加以收集、回收再利用。通常有机溶剂按含卤溶剂和非卤溶剂分类收集，非卤溶剂还可进一步分为烃类、醇类、酮类等。无机液体往往分为酸类和碱类废弃物，中性的盐可以经稀释后倒入下水道，但是含重金属的废液不属此类。无害的固体废弃物可以作为垃圾倒掉，如色谱填料和干燥用的无机盐；有害的化学药品则应进行适当处理。对反应过程中产生的有害气体，应按规定进行处理，以免污染环境，影响身体健康。

例如，在回流干燥溶剂过程中，往往会使用钠、镁和氢化钙。后两者反应活性较低，加入醇类使残余物缓慢反应完毕即可。钠的反应活性较高。加入无水乙醇使残余物转变成醇钠，但是不溶的产物会导致钠粒反应不完全，需加入更多的醇稀释后继续反应。经常需要使用无水溶剂时，这样处理钠会造成浪费，可以使用高沸点的二甲苯来回收。收集每次回流溶剂残留的钠，置于干燥的二甲苯中（每 20g 钠约使用 100mL 二甲苯），在开口较大的烧瓶中以加热套加热使钠缓慢融化。轻轻晃动烧瓶，分散的钠球逐渐聚集成较大的球，趁热将钠和二甲苯倒入一个干燥的烧杯中，冷却后取出钠块，保存于煤油中。切记，操作过程要十分小心，不可接触水。

除上述两方面外，及时整理实验室和实验台面并清洗玻璃仪器，合理放置实验设备，保持一个整洁舒适的工作环境，也是高质量完成实验所需要的。

第二节　实验仪器

大部分高分子化学反应是在搅拌、回流和通惰性气体的条件下进行的，有时还需要进行温度控制、加入液体反应物和对反应过程进行监测，因此在高分子实验室中，大多数的聚合反应多在多口反应瓶中进行。常见的反应装置如图 1-1 所示，一般带有搅拌器、冷凝管和温度计[图 1-1(a)]，若需滴加液体反应物，则需配上滴液漏斗[图 1-1(b)]。

为防止反应物特别是挥发性反应物的逸出，搅拌器与瓶口之间应有良好的密封。如图 1-2(a)所示的聚四氟乙烯搅拌器为常用的搅拌器，由搅拌棒和高耐腐蚀性的标准口聚四氟乙烯搅拌头组成。搅拌头包括两部分，两者之间常配有橡胶密封圈，该密封圈也可用聚四

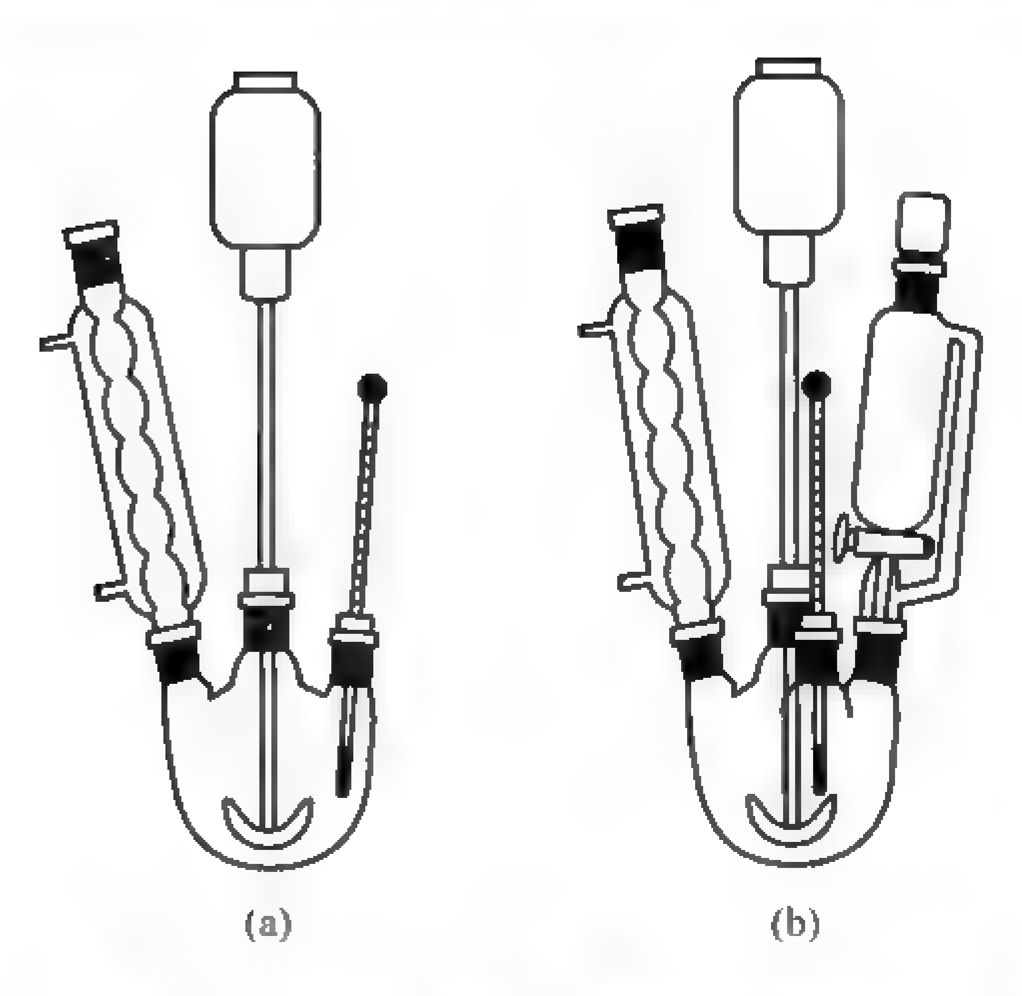


图 1-1 常见的三颈瓶与四颈瓶反应装置

氟乙烯膜缠绕搅拌棒压成饼状来代替。由于聚四氟乙烯具有良好的自润滑性能和密封性能，因此既能保证搅拌顺利进行，也能起到很好的密封作用；搅拌棒是带活动搅拌桨的金属棒，该活动搅拌通过其开合，不仅能非常方便地进出反应瓶，而且还能以不同的打开角度来适应实际需要（如图 1-2 中虚线所示）。为了得到更好的搅拌效果，也可根据需要用玻璃棒烧制或用聚四氟乙烯、不锈钢等材料制作。实验室中常用的几种搅拌棒（桨）如图 1-2(b) 所示。

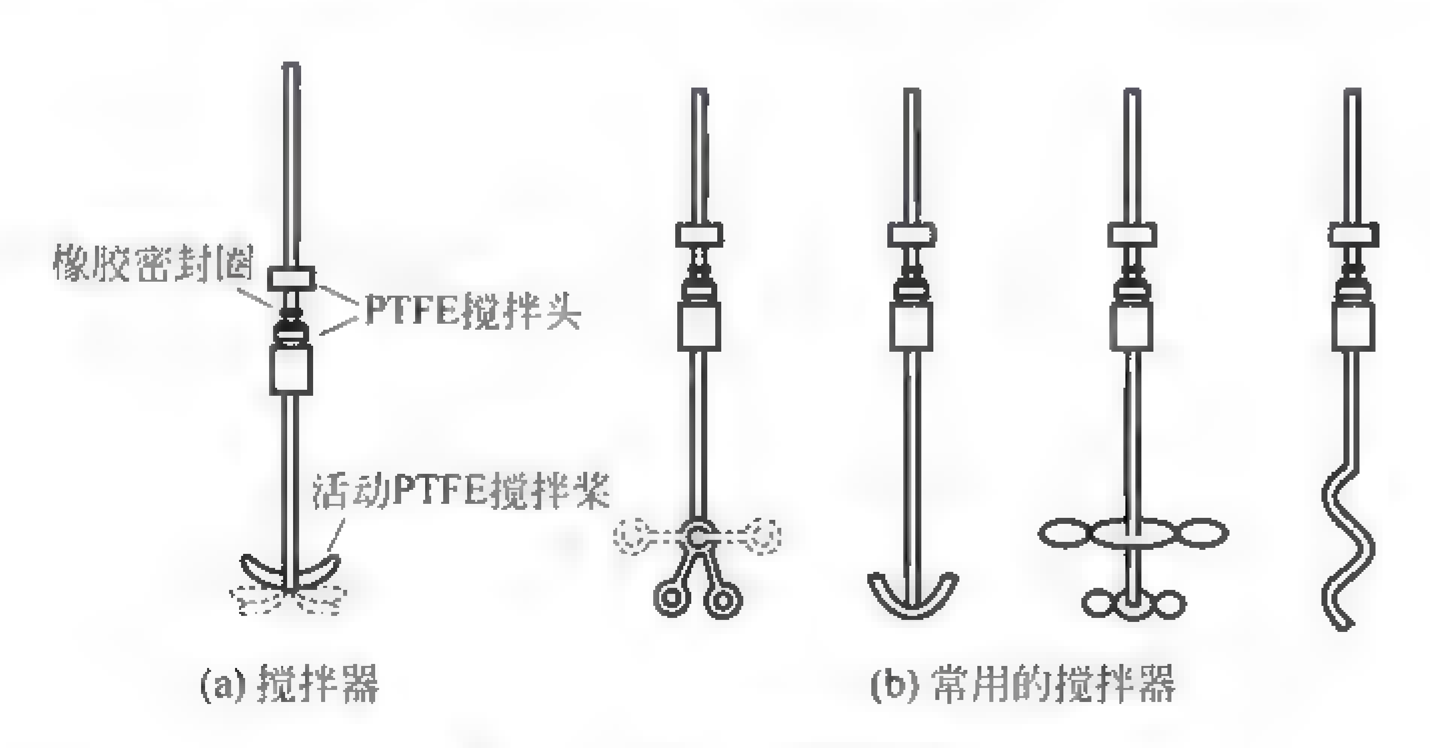


图 1-2 实验室用搅拌器

图 1-1 所示的反应装置适合于不需要氮气保护的聚合反应场合，若需氮气保护的聚合反应则需相应地添加通氮装置。为保证良好的保护效果，只向体系中通氮气常常是不够的。通常须先对反应体系进行除氧处理，即通过反复的交替抽真空、充氮气，以达到氮气保护的目的。而且在反应过程中，为防止氧气和湿气从反应装置的各接口处渗入，必须使反应体系保持一定的氮气正压。常用氮气保护反应装置见图 1-3。其中，图 1-3(a) 适用于除氧要求不是十分严格的聚合反应。若反应是在回流条件下进行，则在开始回流后，由于体系本身的蒸汽可起到隔离空气的作用，因此可停止通氮。图 1-3(b) 适用于对除氧除湿相对较严格的聚合体系。在反应开始前，可先加入固体反应物（也可将固体反应物配成溶液后，以液体反应物形式加入），然后调节三通活塞，抽真空数分钟后，再调节三通活塞充入氮气，如此反复

数次，使反应体系中的空气完全被氮气置换。之后再在氮气保护下，用注射器把液体反应物由三通活塞加入反应体系，并在反应过程中始终保持一定的氮气正压。

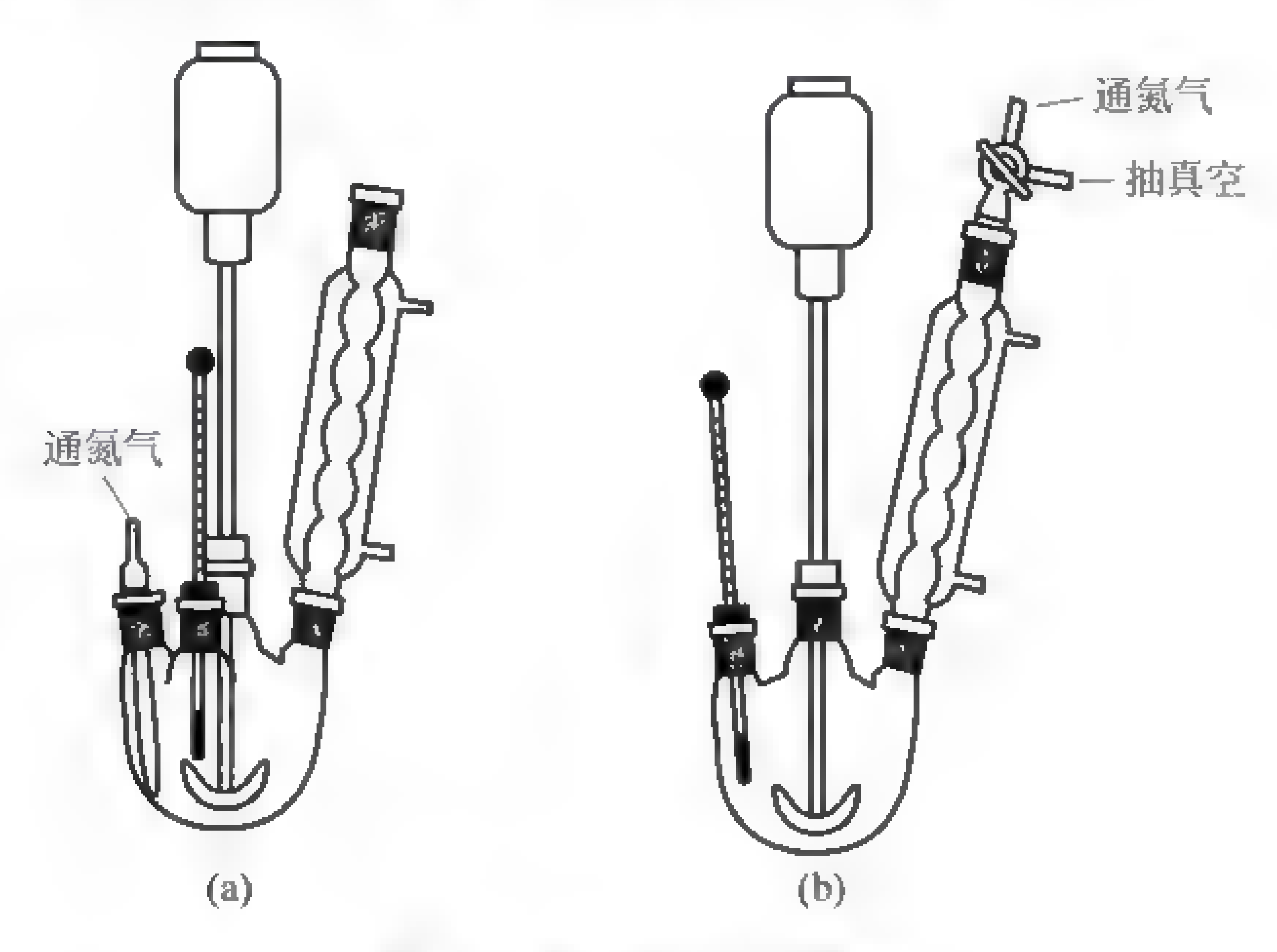


图 1-3 氮气保护反应装置

对于体系黏度不大的溶液聚合体系也可以使用磁力搅拌器，特别是对除氧除湿要求较严的聚合反应(如离子聚合)。使用磁力搅拌器可提供更好的体系密闭性，典型的聚合反应装置如图 1-4(a)所示。其中的温度计若非必需，可用磨口玻璃塞代替[图 1-4(b)]。

对除湿除氧要求更苛刻的聚合反应可在如图 1-4(c)所示的安瓿管中进行。具体操作时，将安瓿管的上端通过一段橡胶管连上三通活塞，然后交替地抽真空、充氮气进行除氧处理，用注射器经由橡胶管加入反应物后，将安瓿管顶端熔封，从而保证聚合反应能在完全隔氧、隔湿的条件下进行。

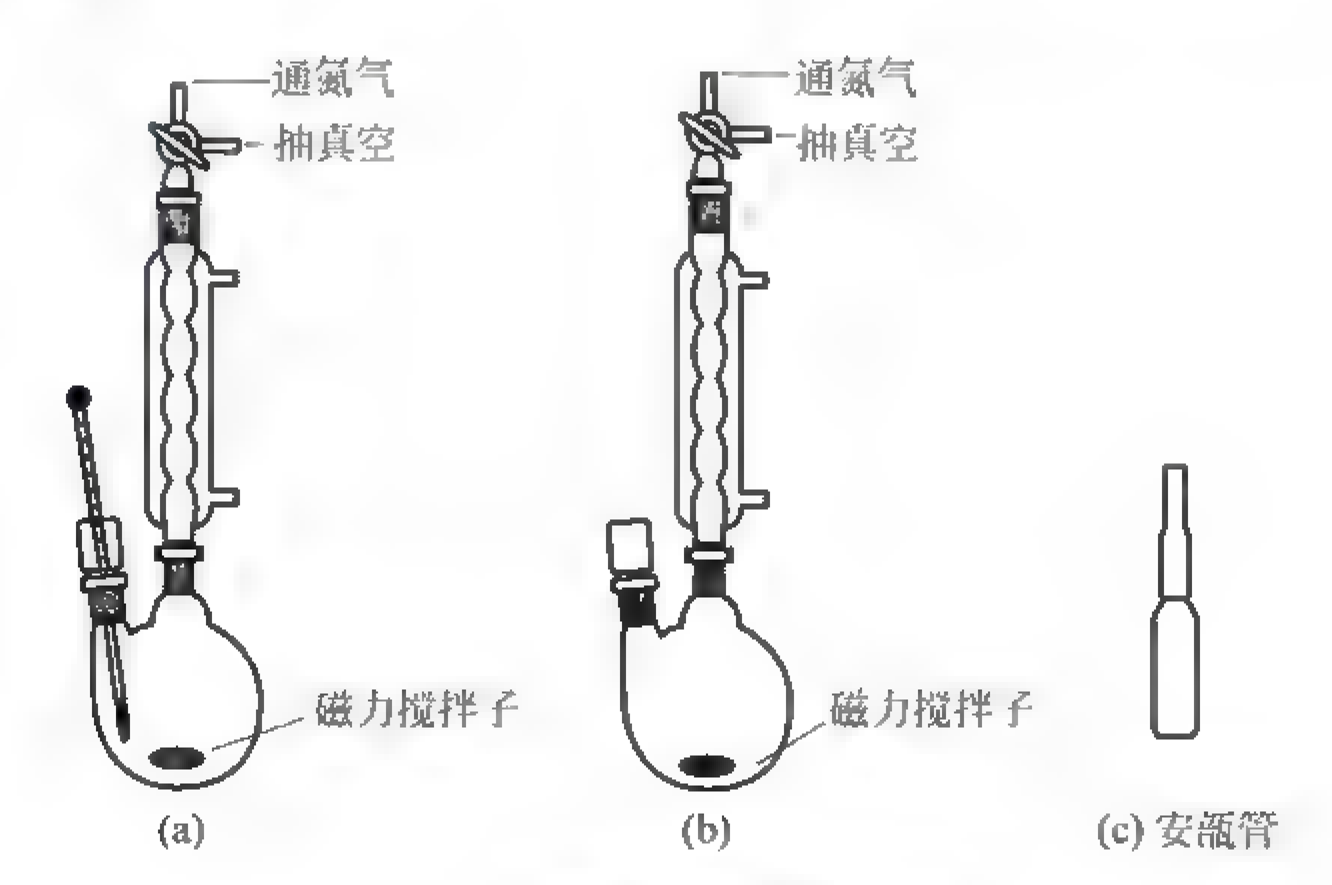


图 1-4 磁力搅拌反应装置

对于一些聚合产物非常黏稠的聚合反应，则不适合使用以上的一般反应容器。如熔融缩聚随着反应程度的提高，聚合产物相对分子质量的增大，聚合产物黏度非常大，使用一般的三颈瓶，由于瓶口小、出料困难，不便于产物的后处理；再如一些非线性逐步聚合反应，如果条件控制不当，可能形成不熔或不溶的交联产物，使用一般的三颈瓶会给产物的清理带来

极大的困难，易对反应器造成损伤。对于这样的聚合反应，宜使用如图 1 5 所示的“树脂反应釜”，树脂反应釜分为底座和釜盖两部分，反应完成后，将盖子揭开，黏稠的物料易倾出，反应器也易清理。

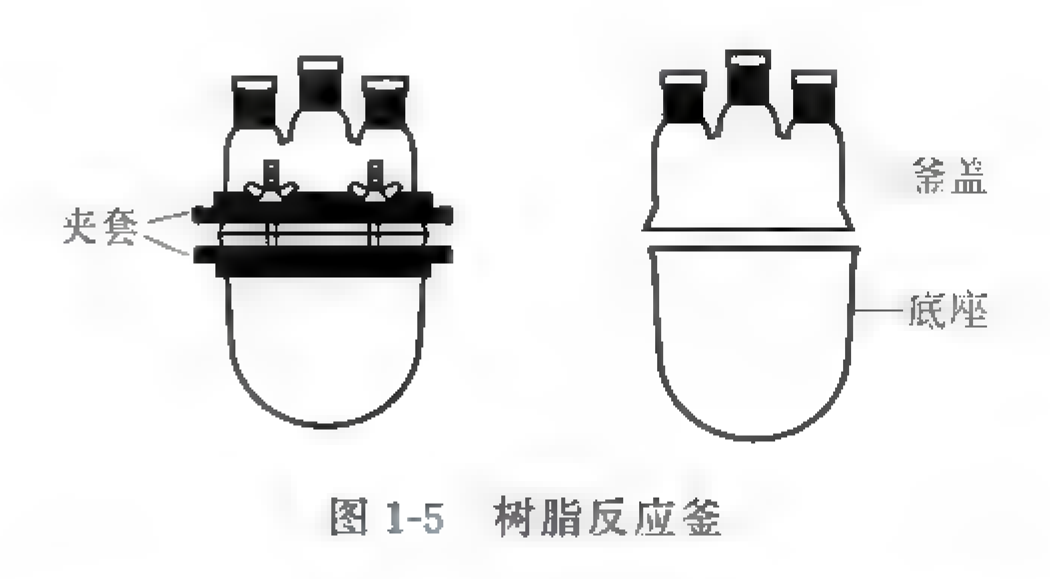


图 1-5 树脂反应釜

第三节 实验预习、记录和实验报告

一、实验预习

实验预习是高分子科学实验的重要环节，对保证实验成功与否、收获大小起着关键的作用。为避免照方抓药，依葫芦画瓢，必须做好实验预习。要做到顺利完美地完成实验，预习过程要做到看（看实验教材和相关资料）、查（查重要数据）、问（提出疑问）和写（书写预习报告和注意事项）。教师有义务拒绝那些未进行预习的学生进行实验。预习报告的具体格式和要求如下：

(1) 实验的目的和要求。

(2) 实验原理：包括实验所涉及的基础知识、实验原理。

(3) 主要反应物、试剂和产物的物理常数（查手册、辞典或互联网）。

(4) 主要试剂的规格和用量（g，mL，mol）。

(5) 写出实验简单步骤。每个学生应根据实验内容上的文字改写成简单明了的实验步骤（不是照抄实验内容）。步骤中的文字可用符号简化。这样在实验前已形成了一个工作提纲，能保证实验有条不紊地进行。

二、实验操作和实验记录

实验是培养学生科学素养的主要途径，实验中要做到操作认真，观察仔细，积极思考和真实记录。实验开始前要认真听取老师的讲解，进一步明确实验进行过程，操作要点和注意事项。实验中要认真操作（尤其是搭建实验装置，这是实验能否顺利完成的关键），需仔细记录所用物料的数量、浓度、观察到的现象（如反应温度的变化，体系颜色和黏度的改变，是否放热等）以及测得的各种数据。记录要做到简单明了，字迹清楚。实验完毕后学生应将实验记录本和产物交给教师。产物要盛于样品瓶中（固体产物可放在硫酸纸袋中或培养皿中），贴好标签。标签应包括产物名称、性状、产量、瓶重、实验者姓名和实验日期等信息。

三、实验报告

在实验操作完成之后，必须对实验进行总结。即讨论观察到的现象，分析出现的问题，整理归纳实验数据等。这是完成整个实验的一个重要组成部分，也是把实验中的感性认识转化为理性知识的必要步骤。

在实验报告中还应完成指定的思考题或提出改进本实验的意见等。实验报告的内容大致可分以下几项：

(1) 实验目的和要求：写出相应实验的实验目的和要求。

(2) 实验原理：写出相应实验的实验原理，包括实验所涉及的相关基础知识。

(3) 主要物料及产物的物理常数：利用手册、辞典或互联网等工具查找主要物料及产物的物理常数。

(4) 主要物料用量及规格：列出实验中所用主要试剂的规格和用量(g，mL，mol)。

(5) 实验步骤及现象记录(格式如下)：

实验步骤(实验预习时书写)	实验现象(实验过程中书写)
(1) 于250mL三颈瓶中加入…… (2) ………… (3) ………… (4) ………… ………… 产物外观，质量等	对相应实验现象加以描述，包括老师对实验步骤及试剂用量的临时调整，记录时，要与操作一一对应。如：加入原料的量、顺序、颜色；随温度的升高，反应液颜色的变化、有无沉淀及气体出现，产品的量和颜色等。 …… 对产物外观等加以描述

(6) 实验数据的处理：整理归纳实验数据，对实验数据加以处理。

(7) 实验讨论：对实验进行总结，即讨论观察到的现象，分析出现的问题。对实验中遇到的问题和特殊现象加以讨论，给出自己的想法。

(8) 回答问题：回答实验讲义中给出的思考题。

第四节　基本操作

一、聚合反应温度的控制

聚合反应温度的控制是聚合反应实施的重要环节之一。准确的温度控制必须使用恒温浴。实验室最常用的热浴是水浴和油浴，由于使用水浴存在水汽蒸发的问题，因此若反应时间较长宜使用油浴(如硅油浴)。根据聚合反应温度控制的需要，可选择适宜的热浴(图1-6)，一些常见加热介质的使用温度及其性状见表1-1。热浴的温度控制一般通过继电器控温仪来实现。

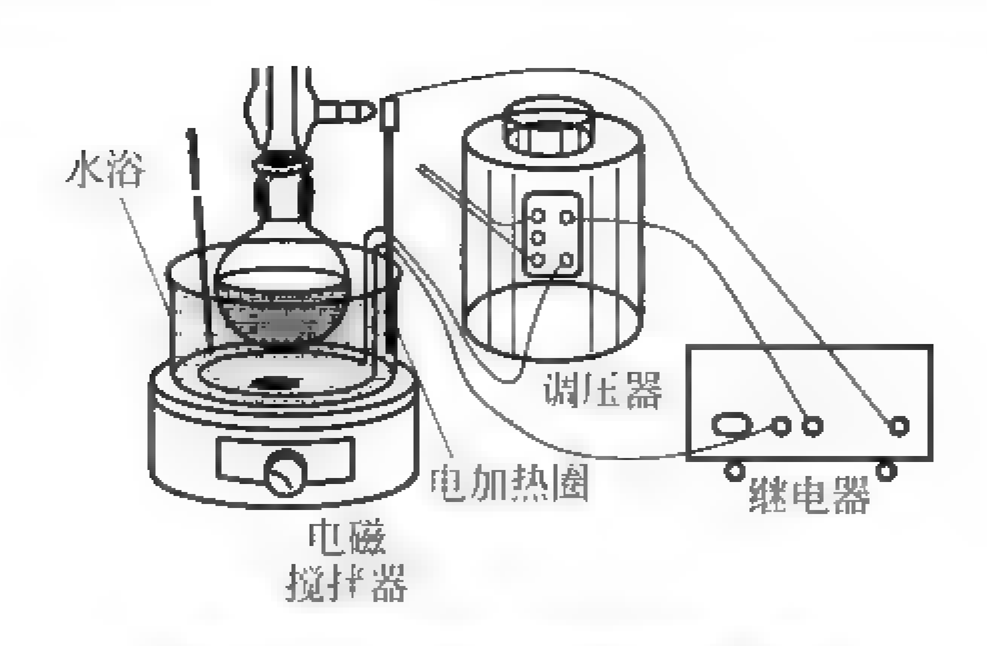


图 1-6 加热和控温装置的连接

表 1-1 常见加热介质的使用温度及其性状

加热介质	沸点或最高使用温度	温度及其性状
水	100℃	洁净、透明，易挥发
甘油	140～150℃	洁净、透明，难挥发
植物油	170～180℃	难清洗，难挥发，高温有油烟
硅油	250℃	耐高温，透明，价格高
泵油	250℃	回收泵油多含杂质，不透明

若反应温度在室温以下，则需根据反应温度选择不同的低温浴。如 0℃ 用冰水浴，更低温度可使用各种不同的冰和盐混合物、液氮和溶剂混合物等。不同的盐与冰、不同的溶剂与液氮以不同的配比混合可得到不同的冷浴温度，一些常用的低温浴的组成及其使用温度见表 1-2。此外，也可使用专门的制冷恒温设备。

表 1-2 常见低温浴的组成及其使用温度

温度/℃	组　　成	温度/℃	组　　成
0	碎冰	5	干冰加苯
13	干冰加二甲苯	−20～−5	冰盐混合物
−50～−40	冰/$CaCl_2$[(3.5～4)/5 份]	−33	液氨
−30	干冰加溴苯	−41	干冰加乙腈
−50	干冰加丙二酸二乙酯	−60	干冰加异丙醚
−72	干冰加乙醇	−77	干冰加氯仿或丙酮
−78	干冰粉末	−90	液氮加硝基乙烷
−98	液氮加甲醇	−100	干冰加乙醚
−192	液态空气	−196	液氮

二、分离和纯化

1. 单体的精制

所有合成的高分子化合物都是由单体通过聚合反应生成的，在聚合反应过程中，所用原

料的纯度对聚合反应影响巨大，特别是单体，即使单体中仅存在 $10^{-6} \sim 10^{-4}$ 数量级的杂质，也常常会对聚合反应产生严重的影响。单体中的杂质来源是多方面的，以常用的乙烯基单体为例，所包含的杂质来源可能包括以下几个方面：

(1) 单体制备过程中的副产物。如苯乙烯中的乙苯、乙酸乙烯酯中的乙醛等。但作为试剂级的商品单体，这部分杂质的影响并不十分重要。

(2) 为防止单体在运输和储存过程中发生聚合而加入的阻聚剂(稳定剂)。通常为醌类和酚类。这种人为加入的阻聚剂对聚合反应影响很大，在单体使用之前通常要除去。

(3) 单体在储存过程中发生氧化或分解反应而产生的杂质。如双烯类单体中的过氧化物，苯乙烯中的苯乙醛等。

(4) 在储存和处理过程中引入的其他杂质。如水分，从储存容器中带入的微量金属或碱，磨口接头上所涂的油脂等。

单体的提纯方法要根据单体的类型、可能存在的杂质以及将要进行的聚合反应类型来综合考虑。不同的单体、杂质，其适应的提纯方法就可能不同，而不同聚合反应类型对杂质的提纯及纯化程度的要求也各有不同。如自由基聚合和离子聚合对单体的纯化要求就有所区别。自由基聚合反应，有可以在大量水介质中进行的悬浮聚合和乳液聚合，而对于离子型聚合和配位聚合，少量的水、醇等都将显著地影响反应的进行。在用 BF_3 催化异丁烯的阳离子聚合和用烷基铝催化的配位聚合反应中，微量的水可以起到助催化剂的作用，然而稍过量的水却会使催化剂失效，或者水与活性链端基反应成为链终止剂。即使同样是自由基聚合，活性自由基聚合对单体的纯化要求就比一般的自由基聚合要高得多。因此，很难提出一个通用的单体提纯方式，必须根据具体情况小心选择。

常用的单体提纯方法主要有以下几种：分馏、共沸、萃取、蒸馏、重结晶、升华以及柱层析分离等。

对于一些不溶于水的液态单体，如苯乙烯、(甲基)丙烯酸酯类等，为除去其中添加的少量酚类或胺类阻聚剂，单只采用蒸馏的方法是不够的，因为这些阻聚剂常具有相当高的挥发性，蒸馏时难免随蒸汽带出。因此在纯化这些单体时，应先用稀碱或稀酸溶液进行处理，以除去阻聚剂(酚类用稀碱，胺类用稀酸)。使阻聚物质与碱或酸作用后进入水相中并与单体相分离。分离出的单体经反复水洗并干燥后，进行常压或减压蒸馏就可以获得不含阻聚剂的单体。但有时在最后一步的蒸馏操作中，为防止被蒸单体在蒸馏瓶中发生热聚合，还需要先加入少量 CuCl 等挥发性小的阻聚剂再进行蒸馏。蒸馏沸点较高的单体时，为了避免在蒸馏过程中发生热聚合，总是采用减压蒸馏的方法。为减少单体的热氧化反应和降低纯化单体中的溶解氧，蒸馏操作常在惰性气体(如 N_2)的保护下进行。在惰性气体保护下经过多次减压蒸馏，可以得到高纯度的单体。例如在 N_2 保护下，以铜屑作为阻聚剂，进行多次蒸馏，可得到能用于离子型聚合的单体。此外，根据聚合反应对单体的除水要求，若要除去烯类单体中微量的水分，可将单体与活性氧化铝、金属氢化物或碱金属等一起回流一段时间后新蒸使用。

固态单体则多采用重结晶或升华的方法提纯。如丙烯酰胺可用丙酮、三氯甲烷、甲醇等溶剂进行重结晶。

单体中若含有作为杂质存在的直链烯烃时，可用浓硫酸洗涤除去。

纯度要求特别高的单体也可以用预聚合的方法得到。用加热、辐射或必要时加入引发

剂的方法，使已经初步纯化的单体进行聚合，至转化率达10%～20%时，在惰性气体保护下将未聚合的单体蒸馏出来。因为这时体系中的绝大部分杂质已被引发剂或聚合物活性链作用掉了，这就保证了蒸出的单体具有很高纯度。

大多数经提纯后的单体可在避光及低温条件下短时间储存，如放置在冰箱中；若需储存较长时间，则除避光低温外，还需除氧及氮气保护。实验室的通常做法是将提纯后的单体在氮气保护下封管再避光低温储存。

在高分子化学实验中，单体的精制主要是针对烯类单体而言的，单体的杂质来源多种多样，如生产过程中的副产物和销售时加入的阻聚剂；单体在储运过程中与氧接触形成的氧化或还原产物及少量聚合物。单体杂质可采用下列方法加以除去。

(1) 酸性杂质可用稀 NaOH 溶液洗涤除去，碱性杂质可用稀盐酸洗涤除去。

(2) 单体的脱水干燥，一般情况下可用普通干燥剂，如：无水 $CaCl_2$、无水 Na_2SO_4 等。

(3) 采用减压蒸馏除去单体中的难挥发杂质，如：烯类单体的自发聚合产物。

甲基丙烯酸甲酯的精制

甲基丙烯酸甲酯为无色透明液体，沸点100.3～100.6℃，$d_4^{20}=0.937$，$n_D^{20}=1.4138$。微溶于水，易溶于乙醇和乙醚等有机溶剂。

在商品甲基丙烯酸甲酯中，一般含有为防止单体在储存和运输过程中发生聚合，而加入的对苯二酚等阻聚剂，在聚合前需将其除去。对苯二酚显酸性，可用稀碱溶液洗涤而除去，再经水洗除去残留的碱，即可除去大部分阻聚剂。

水洗后的甲基丙烯酸甲酯还需进一步精制。由于甲基丙烯酸甲酯沸点较高，加之本身活性较大，为避免强烈加热而发生聚合或其他副反应，单体的精制通常采用减压蒸馏的方法。

甲基丙烯酸甲酯的纯化方法是：在250mL分液漏斗中加入50mL甲基丙烯酸甲酯，每次用20mL 5%NaOH溶液洗涤两遍，然后每次用20mL蒸馏水洗至中性，尽量分尽水分，将纯化后的甲基丙烯酸甲酯置于锥形瓶中，用无水硫酸钠干燥。过滤除去干燥剂，进行减压蒸馏，收集相应温度、压力下的馏分。表1-3为不同压力下甲基丙烯酸甲酯的沸点。

由于单体的极性，简单干燥很难除尽及少量的水分，用于阴离子聚合的单体还需加入 $AlEt_3$，当液体略显黄色，才表明单体中的水完全除去，此时可进行减压蒸馏，收集单体。

表1-3 不同压力下甲基丙烯酸甲酯的沸点

温度/℃	30	40	50	60	70	80	90	100
压力/kPa	7.01	10.8	16.5	25.2	37.2	52.9	72.9	101.3

苯乙烯的精制

苯乙烯为无色或浅黄色透明液体，沸点145.2℃，$d_4^{20}=0.906$，$n_D^{20}=1.5468$。不溶于水，可溶于大部分有机溶剂。苯乙烯中所含阻聚剂常为酚类化合物。

苯乙烯的精制方法与甲基丙烯酸甲酯基本相同，先用5%NaOH溶液洗涤，再用蒸馏水或去离子水洗涤至中性，分尽水分，用无水硫酸钠干燥，再进行减压蒸馏，收集相应温度、压力下的馏分。应注意的是。苯乙烯减压蒸馏时，内压不一定要太低，否则反而不容易控制，一般控制在58～59℃，5.332kPa。若需严格除水，则在用无水硫酸钠干燥后，再加氢化钙回

流，在氢化钙存在下进行减压蒸馏。表1-4为不同压力下苯乙烯的沸点。

表1-4 不同压力下苯乙烯的沸点

温度/℃	30.8	44.6	59.8	69.5	82.1	101.4	122.6	145.2
压力/kPa	1.33	2.66	5.35	8.0	13.3	26.6	53.5	101.3

乙酸乙烯酯的精制

乙酸乙烯酯为无色透明液体，沸点72.5℃，$d_4^{20}=0.9342$，$n_D^{20}=1.3956$。在水中溶解度为2.5%(20℃)，可与醇混溶。

在乙酸乙烯酯中，通常加入0.01%～0.03%的阻聚剂对苯二酚，以防止单体自聚。在聚合前需将其除去。乙酸乙烯酯的精制方法为：取50mL乙酸乙烯酯于250mL的分液漏斗中，用饱和亚硫酸氢钠溶液洗涤三次（每次用量20mL），水洗三次（每次用量20mL）后，再用饱和碳酸钠溶液洗涤三次（每次用量20mL），然后用去离子水洗涤至中性，最后将乙酸乙烯酯放入干燥的250mL磨口锥形瓶中，用无水硫酸钠干燥，静置过夜。将经过洗涤和干燥的乙酸乙烯酯在常压下蒸馏收集71.8～72.5℃的馏分。

丙烯腈的精制

丙烯腈是无色透明的液体，沸点为77.3℃，$d_4^{20}=0.8061$，$n_D^{20}=1.3911$，在水中溶解度为7.3%(20℃)。其精制方法如下。

取250mL丙烯腈放入500mL蒸馏瓶中进行常压蒸馏，收集76～78℃的馏分。将此馏分用无水氯化钙干燥3h后，过滤至装有分馏装置的蒸馏瓶中，加几滴高锰酸钾溶液进行分馏。收集77～77.5℃的馏分，得到精制的丙烯腈，在高纯氮气保护下密闭避光保存备用。

用于离子聚合的丙烯腈，临用前还需要用新活化的4A分子筛干燥2h以上。

注意：丙烯腈有剧毒，所有操作应在通风橱中进行，操作过程必须仔细，决不能进入口内或接触皮肤。仪器装置要严密，毒气应排出室外，残渣要用大量水冲掉。

2. 常见引发剂的精制与储存

为使聚合反应顺利进行以及获得真实准确的聚合反应实验数据，对引发剂（催化剂）进行提纯处理是非常必要的，引发剂的精制是针对自由基聚合的引发剂而言，离子聚合等聚合方式的引发剂往往是现制现用，使用之前一般需要进行浓度的标定。以下是一些常见引发剂（催化剂）的提纯方法。

偶氮二异丁腈的提纯

偶氮二异丁腈(AIBN)是一种广泛应用的引发剂，为白色结晶，熔点102～104℃，有毒！溶于乙醇、乙醚、甲苯和苯胺等，易燃。偶氮二异丁腈通常采用重结晶的方法精制。

在装有回流冷凝管的150mL锥形瓶中加入50mL乙醇，于水浴上加热至接近沸腾，稍冷，迅速加入5g偶氮二异丁腈，摇荡使其全部溶解（注意如煮沸时间长，AIBN会严重分解），热溶液迅速进行热过滤（过滤所用漏斗必须预热）除去不溶性杂质，滤液用冰盐浴冷却，有白色结晶析出，用布氏漏斗过滤，结晶于真空干燥器中干燥，称重，测其熔点为102℃（分解）。在棕色瓶中低温保存在干燥器内备用。

过氧化苯甲酰

过氧化苯甲酰(BPO)为白色结晶粉末，熔点103～106℃（分解），溶于乙醚、丙酮、氯仿

和苯，易燃烧，受撞击、热、摩擦时会爆炸。BPO在不同溶剂中的溶解度见表1-5。

表1-5 过氧化苯甲酰在不同溶剂中的溶解度

溶剂	溶解度/(g/100mL)	溶剂	溶解度/(g/100mL)
石油醚	5	丙酮	146
甲醇	10	苯	164
乙醇	15	氯仿	316
甲苯	110		

常规试剂级过氧化苯甲酰由于长期保存可能存在部分分解，且本身纯度不高，因此在用于聚合前需进行精制。BPO的提纯常采用重结晶法，通常用氯仿作溶剂，而以甲醇作沉淀剂进行精制(过氧化苯甲酰只能在室温下溶解于氯仿中，不允许加热，否则易引起爆炸)。具体方法如下。

室温下，在100mL烧杯中加入5g BPO和20mL氯仿，慢慢搅拌使之溶解，过滤，滤液直接滴入50mL用冰盐冷却的甲醇中，则有白色针状结晶生成。用布氏漏斗过滤，再用冷的甲醇洗涤三次，每次用甲醇5mL，抽干。反复重结晶二次后，将沉淀物置于真空干燥器中干燥，称量。产品放在棕色瓶中，保存于干燥器中备用。

重结晶时要注意溶解温度过高会发生爆炸，因此操作温度不宜过高。如考虑甲醇有毒，可用乙醇代替，但丙酮和乙醚对过氧化苯甲酰有诱导分解作用，不适合作重结晶的溶剂。

过硫酸钾和过硫酸铵

过硫酸钾由过硫酸铵溶液加氢氧化钾或碳酸钾溶液，加热去氨和二氧化碳而制得。白色晶体，相对密度2.477，在100℃下分解，溶于水，有强氧化性。

过硫酸铵由浓硫酸铵溶液电解后结晶而制得。无色单斜晶体，有时略带浅绿色。相对密度1.982，在120℃下分解，溶于水，有强氧化性。

过硫酸盐引发剂中的主要杂质是硫酸氢钾(或铵)和硫酸钾(或铵)，可用少量的水反复重结晶进行精制。具体方法是将过硫酸盐在40℃去离子水中溶解过滤，滤液用水冷却析出结晶，过滤，并以冰水洗涤结晶，用$BaCl_2$溶液检验洗涤液无SO_4^{2-}为止。将白色晶体置于真空干燥器中干燥，称量，在棕色瓶中低温保存备用。

叔丁基过氧化氢

叔丁基过氧化氢(含量约60%)20mL，边搅拌边慢慢加入预冷却的50mL 25% NaOH水溶液中，使之生成钠盐析出，过滤，将此钠盐配成饱和水溶液，用氯化氨或固体二氧化碳(干冰)中和，叔丁基过氧化氢再生。分离有机层，用无水碳酸钾干燥，减压蒸馏，得精制品，纯度95%。

异丙苯过氧化氢的精制

丙苯过氧化氢(含量约75%)20mL，在搅拌下慢慢加入60mL 25%的NaOH水溶液中，将生成的钠盐过滤，并用石油醚洗涤数次。将此钠盐悬浮在石油醚中用干冰中和，异丙苯过氧化氢再生并溶于石油醚中，分出石油醚层，常压蒸去石油醚，减压蒸馏得精制产物，纯度97%。



高分子化学实验

高分子化学是研究高分子化合物合成和反应的一门科学。高分子反应分为链式聚合反应和逐步聚合反应两大类，链式聚合反应首先需要加入引发剂，产生活性中心，活性中心可以是自由基、阳离子和阴离子。链式聚合由链引发、链增长和链终止三个基元反应组成，还包括各种链转移反应。链式聚合单体只能与活性中心反应，单体彼此之间不能发生反应。而逐步聚合是通过单体所带的官能团之间彼此相互发生反应而逐步实现的。聚合物的相对分子质量是逐步增大的。

自由基聚合属于链式聚合。在链式聚合反应中，活性中心一旦形成立即以链式反应的形式与单体反应，迅速增长成大分子；单体浓度逐渐降低，高聚物分子数逐渐增加，相对分子质量相对稳定。自由基聚合对烯类单体的选择性较小，几乎所有烯类单体都可进行自由基聚合。

在自由基等活性(k_p 和 k_t 仅与末端单元相关)、无解聚、聚合物相对分子质量很大和稳态假定的条件下，可以推导出聚合速率表达式：$R_p = k_p[M](R_i/2k_t)^{1/2}$，引发方式不同，聚合速率的最终表达式也有所差别。

自由基聚合的引发剂有过氧化物、偶氮化合物和氧化还原引发体系，引发速率常数和引发效率是引发剂的重要指标。氧化还原引发体系可以在较低温度范围内使用；光引发聚合反应的波长可选择，能方便控制聚合的进行，但仅限于表层使用；电离辐射引发根据反应条件的差别，可按自由基或阳离子方式增长，或两种都有，高能射线具有穿透性强的特点。许多单体在没有引发剂的情况下加热，能发生所谓的“自动聚合”。电引发和等离子体聚合是比较新的引发聚合方式。

动力学链长为引发聚合反应的自由基所消耗单体的平均数目，数均聚合度和动力学链长的关系与终止方式相关。链转移的存在必然导致聚合物相对分子质量的降低，对聚合反

应速度的影响与再引发速率常数相关。一般而言，分子内存在弱键及链转移后能生成较稳定自由基的化合物，其链转移常数(C_s)较大。化合物的 C_s 还与链自由基的活性和链转移剂的极性有关。阻聚与缓聚可视为特殊的链转移反应，在此种情况下化合物与自由基反应生成非自由基或活性过低而不能增长的自由基，从而聚合反应受到抑制。此外，还应该注意到烯丙基自阻聚效应存在的条件以及氧的阻聚和引发的双重作用。

温度升高，聚合反应速率增加，而聚合物相对分子质量下降，这是由聚合反应速率总活化能(E_R)和聚合度总活化能(E_{X_n})决定的。不同的引发方式中 E_R 和 E_{X_n} 有所差异，导致聚合速率和聚合度对温度的依赖程度不同，例如光引发聚合中温度对聚合度的影响就很小。链式聚合反应都存在逆反应——解聚，在某一温度下聚合与解聚达到平衡，该温度称为临界聚合温度(T_c)，文献提供的是纯单体(1mol/L)的 T_c。在固定温度下，单体聚合到一定程度，也会导致聚合和解聚的平衡，此时单体浓度定义为单体的平衡浓度。

自由基链式聚合反应过程中，会出现聚合反应速率随时间而增大的自动加速现象，这是因为终止反应是一个扩散控制的过程。自动加速现象同时导致相对分子质量随转化率升高而变大。

低转化率下，自由基链式聚合的动力学参数([M]、[I]、k_p 和 k_t)近于常数，相对分子质量不随转化率而变化，这时相对分子质量分布可用统计法推导。高转化率下，相对分子质量分布宽度要比低转化率时宽得多。

自由基聚合反应中，碳自由基不稳定，寿命很短，倾向于相互偶合或者夺取其他原子而完成链终止。

另外，链式聚合采用的聚合方法主要有本体聚合、溶液聚合、悬浮聚合、乳液聚合等实施方法，由于自由基相对稳定，所以自由基聚合可以采用本体聚合、溶液聚合、悬浮聚合、乳液聚合等四种聚合方法。离子型聚合由于活性中心对水等非常敏感，多采用溶液聚合或本体聚合。

阳离子和阴离子聚合均属链式聚合，但是活性中心不同。离子聚合反应对单体有高的选择性，阳离子只能引发含有给电子取代基、苯基和乙烯基等烯类单体聚合，阴离子只能引发那些含强吸电子基团(如硝基、腈基和酯基)、苯基和乙烯基等烯类单体聚合。碳阴离子比较稳定，寿命较长。碳阳离子较碳阴离子活泼，易进行重排、转移等反应。

阴离子聚合引发剂为亲核试剂，在室温下就能解离出与单体分子加成的阴离子，或通过电子转移方式产生碳阴离子。阳离子聚合的引发剂是亲电试剂，多是路易斯酸，如金属卤化物等，大多需要助引发剂才能有效地引发。

离子聚合受介质的影响很大，离子聚合的活性中心存在紧密离子对、疏松离子对和自由离子，大多数情况离子对和自由离子同时进行增长反应，它们的相对浓度取决于反应介质和温度等聚合条件。离子聚合不会发生双基终止，大多数阴离子聚合反应是“活”性聚合，终止阴离子聚合反应通常要外加终止剂，聚合物的相对分子质量分布窄。阳离子聚合活性中心的反离子是离子团，末端阳离子可与之或其中一部分结合而终止，还可以通过向单体或其他组分的链转移和自发终止等方式而终止，阳离子聚合动力学要根据引发方式和终止方式分别进行处理。

离子型聚合反应对水、空气很敏感，因此需要严格的实验条件。活性阴离子聚合，为合成端功能基聚合物、相对分子质量单分散聚合物和进行高分子设计与合成提供了有力的实验手段。

配位聚合是采用 Ziegler Natta 引发剂，单体分子的碳碳双键先在过渡金属催化剂活性中心的空位上配位、活化，形成某种形式的配位化合物，随后单体相继插入过渡金属与碳键之间进行链增长的聚合反应。配位聚合属于离子聚合过程，也称为配位离子聚合，主要特点是能够合成立构规整性聚合物。

开环聚合反应是指环状单体通过环打开，生成线形聚合物的聚合反应，环氧化物、环醚、内酯、内酰胺及环硅氧烷的开环聚合已经工业化。环单体能否进行开环聚合，首先决定于热力学因素，即环单体与线形聚合物的相对稳定性，从热力学观点分析开环聚合的可行性顺序为：三元环、四元环＞八元环＞五元环、七元环＞六元环。从反应动力学考虑，环烷烃不存在易为活性种攻击的键而难以聚合，内酰胺、内酯和环醚等环单体能提供接受活性种进攻的亲核或亲电子部位，易发生开环的引发和增长反应。离子型开环聚合反应具有离子型链式聚合的一般特点，如溶剂和抗衡离子对聚合反应的影响，不同形式活性中心的增长和缔合现象等。开环聚合在链增长阶段只有单体加到增长链上；大部分开环聚合的聚合物分子量随着转化率增加相当缓慢地提高，但是在大多数情况下呈线性关系；其动力学表达式通常类似于链式聚合的形式。很多开环聚合反应存在着聚合 解聚平衡，动力学方程比较复杂。

逐步聚合是合成高分子材料的重要方法之一。如涤纶、尼龙、聚氨酯和酚醛树脂等常规高分子材料及聚碳酸酯、聚砜、聚苯醚和聚酰亚胺等高性能高分子材料皆是通过逐步聚合制备的。其是通过官能团之间的化学反应而进行的，经过多次这样的反应才能得到高相对分子质量的聚合物。逐步聚合的相对分子质量随反应程度增高而逐步增大，在高反应程度才能生成高相对分子质量的聚合物。

按聚合物链的结构，逐步聚合可分为线形缩聚和体形缩聚。可进行缩聚反应的官能团的种类很多，如：OH、NH_2、COOH、COOR、COCl、$(CO)_2O$、SO_2H、SO_2Cl 等，带有这些官能团的单体相互反应的结果，就可以形成许多大分子链中留有特征官能团的缩聚物，如聚醚、聚酯、聚酰胺、聚氨酯、聚砜等。逐步聚合反应可采用溶液缩聚、熔融缩聚和界面缩聚等实施方法。

聚酯化反应是典型缩聚反应，其线形自催化聚合是三级反应，外加酸催化是二级反应，并且外加酸催化具有比自催化高得多的反应速率常数。线形缩聚反应的分子量是由反应程度、官能团物质的量比和聚合平衡三者共同确定的。对于缩聚反应而言，相对分子质量的控制比聚合速率的控制更为重要。

从加工角度常常把聚合物分成热塑性和热固性两类，而热固性塑料可分为无规交联热固性聚合物（如酚醛树脂和脲醛树脂）和结构可控制热固性聚合物（如环氧树脂）。

高分子化学反应包括高分子的官能团转化、聚合度增加的反应（嵌段反应、接枝反应和交联）和聚合度降低的反应（聚合物的热解、光解和化学降解等）。通过高分子化学反应，可以对聚合物进行改性，可制备品种繁多的嵌段和接枝共聚物，对高分子化学反应的研究有助于了解高分子老化的原因。

高分子的官能团能进行与相应小分子同样的反应，但是高分子化学反应有自己的特点。在高分子化学反应中，由于产物的不均一性，只能用官能团的转化率来表示反应程度。高分子相邻官能团同时参与的化学，分子链上会残留未反应的单个官能团，官能团的转化率存在最大值。由于高分子的结晶性、化学交联以及溶解性的差异，使高分子的化学反应首先发生

在反应试剂容易进入的区域。参与反应的高分子侧基具有较大的位阻，或者小分子试剂有较大的刚性基团时，化学反应的速率明显受到高分子骨架的位阻影响。高分子官能团相互转化过程中出现电荷变化。使反应速率随转化率而变化，如聚4乙烯基吡啶的季胺化反应，随转化率增大高分子链上电荷密度增加，反应速率明显变慢。高分子的官能团反应活性直接受邻近基团的影响，聚甲基丙烯酸甲酯在碱性溶液中的皂化出现自动加速现象，则是酯基与相邻的羧酸根形成环酸酐而使反应速率加快。

典型高分子的官能团转化反应包括纤维素的溶解、纤维素和淀粉的醚化与酯化、聚乙烯醇缩醛的制备以及聚烯烃的氯化。

实验一 甲基丙烯酸甲酯的本体聚合

一、实验目的

1. 了解自由基本体聚合的原理、特点和实施方法。
2. 熟悉有机玻璃的制备方法，了解其工艺过程。

二、实验原理

本体聚合是指单体仅在少量的引发剂存在下进行的聚合反应，或者直接在热、光和辐照作用下进行的聚合反应。本体聚合具有产品纯度高和无须后处理等优点，可直接聚合成各种规格的型材。但是，由于体系黏度大，聚合热难以散去，反应控制困难，导致产品发黄，出现气泡，从而影响产品的质量。

本体聚合进行到一定程度，体系黏度大大增加，大分子链的移动困难，而单体分子的扩散受到的影响不大。链引发和链增长反应照常进行，而增长链自由基的终止受到限制，结果使得聚合反应速度增加，聚合物相对分子质量变大，出现所谓的自动加速效应。更高的聚合速率导致更多的热量生成，如果聚合热不能及时散去，会使局部反应“雪崩”式地加速进行而失去控制。因此，自由基本体聚合中控制聚合速率使聚合反应平稳进行是获取无瑕型材的关键。

聚甲基丙烯酸甲酯为无定形聚合物，具有高度的透明性，因此称为有机玻璃。它的比重小，故其制品比同体积的无机玻璃制品轻巧得多。同时又具有较好的耐冲击强度与良好的低温性能，是航空工业与光学仪器制造工业的重要原料。有机玻璃表面光滑，在一定的曲率内光线可在其内部传导而不逸出，因此在医学和光导纤维领域得到应用。聚甲基丙烯酸甲酯的电性能优良，是很好的绝缘材料。但是，聚甲基丙烯酸甲酯耐候性差、表面易磨损，可以使甲基丙烯酸甲酯与苯乙烯等单体共聚来改善耐磨性。

有机玻璃是通过甲基丙烯酸甲酯的本体聚合制备的。在过氧化苯甲酰引发剂存在下进行的聚合反应如下：

$$nCH_2{=}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}{-}COOCH_3 \longrightarrow \left[CH_2{-}\underset{\displaystyle COOCH_3}{\underset{|}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}} \right]_n$$

图2-1为甲基丙烯酸甲酯在过氧化苯甲酰引发剂存在下聚合反应的变化规律。图中曲线表明：聚合反应开始前有一段诱导期，聚合速率为零，体系无黏度变化。在转化率超过20%以后，聚合速率显著加快，而转化率达80%之后，聚合速率显著减小，最后几乎停止聚合。需要升高温度才能使之完全聚合。

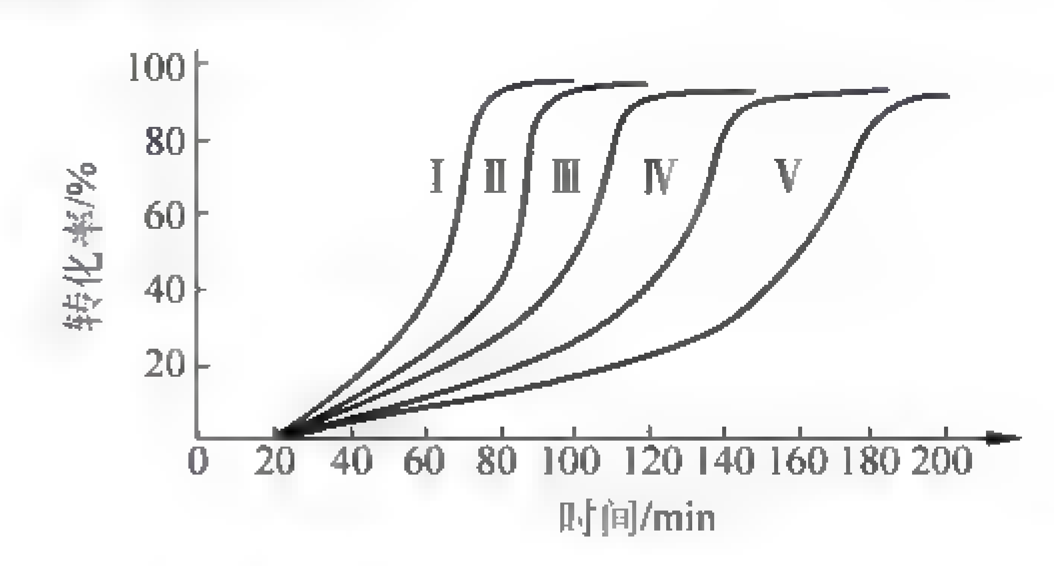


图2-1 甲基丙烯酸甲酯本体聚合时间与转化率曲线

以过氧化苯甲酰为引发剂，用量分别是：Ⅰ，2%；Ⅱ，1%；Ⅲ，0.5%；Ⅳ，0.25%；Ⅴ，0.125%。

甲基丙烯酸甲酯单体密度只有0.94g/cm²，而其聚合物密度为1.17g/cm²，甲基丙烯酸甲酯的密度小于聚合物的密度，在聚合过程中出现较为明显的体积收缩。为了避免体积收缩和有利于散热，工业上往往采用二步法制备有机玻璃。先做成甲基丙烯酸甲酯的预聚体，然后再进行浇模，这样一则可以减少体积收缩，二则预聚体具有一定的黏度，在采用夹板式模具时不会产生液漏现象。在过氧化苯甲酰引发下，甲基丙烯酸甲酯聚合初期平稳反应，当转化率超过20%之后，聚合体系黏度增加，聚合速率显著增加。此时应该停止第一阶段反应，将聚合浆液转移到模具中，低温反应较长时间。当转化率达到90%以上后，聚合物业已成型，可以升温使单体完全聚合。引发剂的使用量应视制备的制品厚度而定，采用偶氮二异丁腈(AIBN)引发时其用量见下表。

厚度/mm	1～1.5	2～3	4～6	8～12	14～25	30～45
AIBN/%	0.06	0.06	0.06	0.025	0.020	0.005

三、主要仪器和试剂

1. 仪器：三颈瓶、冷凝管、温度计、机械或电磁搅拌器、恒温水浴装置、试管等。
2. 试剂：甲基丙烯酸甲酯、偶氮二异丁腈、过氧化二碳酸环己酯。

四、实验步骤

准确称取0.05g(不通氮气可以适当增加至0.1g)偶氮二异丁腈、50g(53mL)甲基丙烯酸甲酯，混合均匀，投入到250mL、配有冷凝管与通氮气管的磨口三颈瓶中，开冷却水，通氮气，采用水浴恒温。开动搅拌，升温至75～80℃。20～30min后取样，若预聚物具有一定黏度(转化率7%～10%)，则移去热源，冷却至50℃左右，补加0.03%(即0.015g)的过氧化二碳酸环己酯，搅拌均匀。

取1.5cm×15cm试管若干只，在试管内壁涂上一层硅油作为脱膜剂。分别进行灌注，

灌注高度一般为5～7cm(灌注过多,压力太大,有可能使气泡不易逸出,留在聚合物内)。然后静置片刻,或在60℃的水浴中加热数分钟,直到试管内无气泡为止,即可取出,放进30℃左右的烘箱或在室温中直至硬化。硬化后,在沸水中熟化1h,使反应趋于完全。撤出试管,可得到一透明度高、光洁的圆柱形聚甲基丙烯酸甲酯。

如采用玻璃夹板作模具,预聚液(转化率约为8%～10%)中不用补加DCPD(过氧化二碳酸环己酯)。在55～60℃水浴中恒温2h,硬化后,升温至95～100℃ 1h,撤出夹板后,可得到一透明光洁的有机玻璃薄板。

本实验采用试管作模具,厚度较大,因而聚合的时间过长。为了适应学生操作,采用在浇模前补加0.03%的过氧化二碳酸环己酯作为室温引发剂。

五、思考题

(1) 自动加速效应是怎样产生的?对聚合反应有哪些影响?
(2) 制备有机玻璃,各阶段的温度应怎样控制,为什么?
(3) 用偶氮二异丁腈制备有机玻璃,为什么厚度越大,加入的引发剂量越少?
(4) 预聚结束后,为什么补加过氧化二碳酸环己酯而不是过氧化苯甲酰?

六、操作要点及注意事项

(1) 仔细检查反应瓶有无破损,小心安装反应装置,确保实验过程中搅拌机旋转平稳。
(2) 先完成装置,并搅拌旋转平稳后,再自温度计口加入单体及引发剂,并擦干净瓶口。
(3) 加料完成,开动搅拌(250r/min左右)。
(4) 加热,反应瓶内温度尽量保持在接近80℃。
(5) 反应过程中不宜停机,以免造成局部过热。
(6) 注意体系的黏度,当呈现市售胶水状时,移去热源,马上浇模。
(7) 避免出现过于黏稠。如果发现黏度过大可以用冷水冷却,使反应停止。
(8) 浇模后放于室温下等待硬化,下次实验时可看到成型的有机玻璃"柱"状产品。
(9) 洗瓶攻略:浇模后马上将三口瓶灌满热水,倒掉。再灌满冷水,会有一层膜形成,先用刮刀取出膜,倒干净水,再用去污粉仔细磨洗三口瓶,最后用清水冲洗干净。

实验二 乙酸乙烯酯的溶液聚合

一、实验目的

1. 了解溶液聚合的原理、特点和实施方法。
2. 掌握溶液聚合的实验技术。
3. 通过实验比较本体聚合和溶液聚合,进一步加深对聚合反应实施方法的理解。

二、实验原理

聚乙酸乙烯酯可以通过本体聚合、溶液聚合和乳液聚合制备,采用何种方法决定于产物

的用途。根据反应条件(反应温度、溶剂和引发剂浓度等),聚合物的相对分子质量为几千到十几万不等。

溶液聚合是将单体、引发剂溶解于溶剂中成为均相溶液,然后加热聚合,聚合时靠溶剂回流带走聚合热,使聚合温度保持平稳。与本体聚合相比,溶液聚合具有散热快、易搅拌等优点。在某些场合,溶液聚合生成的高分子溶液还可以不经分离直接投入使用。但是由于溶剂的引入,增长链自由基与溶剂发生链转移反应,会降低聚合物的相对分子质量,因此溶剂的选择对溶液聚合来说是相当重要的。以甲醇为例:

$$\sim CH_2-\underset{\displaystyle OCOCH_3}{\underset{|}{\dot{C}H}} + CH_3OH \xrightarrow{k_{trs}} \sim CH_2-\underset{\displaystyle OCOCH_3}{\underset{|}{CH_2}} + \dot{C}H_2OH$$

$$\dot{C}H_2OH + CH_2=\underset{\displaystyle OCOCH_3}{\underset{|}{CH}} \xrightarrow{k_p} HOCH_2-CH_2-\underset{\displaystyle OCOCH_3}{\underset{|}{\dot{C}H}} \xrightarrow{k_p}$$

$$\cdots\cdots \xrightarrow{k_p} \sim CH_2-\underset{\displaystyle OCOCH_3}{\underset{|}{\dot{C}H}}$$

另外,单体纯度、引发剂和溶剂类别,以及聚合温度和转化率高低,都对产物相对分子质量有很大影响。由于乙酸乙烯酯自由基活性很高,容易对聚合物发生链转移,而形成支链或交联产物。

三、主要仪器和试剂

1. 仪器:三颈瓶、回流冷凝管、温度计、机械搅拌器、恒温水浴装置、红外灯等。
2. 试剂:乙酸乙烯酯、无水乙醇、过氧化苯甲酰、95%乙醇等。

四、实验步骤

在装有机械搅拌器、回流冷凝管、温度计和导气管的250mL三颈瓶中,加入20g乙酸乙烯酯,5mL无水乙醇[①],0.2g(不通氮气可以适当增加至0.5g)过氧化苯甲酰。通氮气,开动搅拌,水浴加热,回流,在氮气保护下进行反应。温度控制在65~70℃之间,反应1.5h后,得透明的黏稠状物,加入95%乙醇30g,配成37%的溶液[②]。称取3~4g溶液(精确称量)先在通风橱中用红外灯加热。使溶剂大部分挥发,再在真空烘箱中烘干,计算转化率。

五、思考题

(1) 为什么作为维尼纶使用的聚乙酸乙烯酯需具有高相对分子质量?

(2) 溶液聚合反应的溶剂应如何选择?本实验采用乙醇作溶剂是基于何种考虑?

① 溶液聚合也可以用其他溶剂,工业上用甲醇作溶剂,为考虑实验安全,本实验采用乙醇作溶剂。采用乙醇时转化率比用甲醇的转化率略低一些。

② 反应后期,聚合物极黏稠,搅拌阻力较大,可加入少量乙醇。

六、操作要点及注意事项

(1) 仔细检查反应瓶有无破损，小心安装反应装置，确保实验过程中搅拌机旋转平稳。

(2) 先完成装置，并搅拌旋转平稳后，再自温度计口加入单体（乙酸乙烯酯 20g 约 21.5mL）、引发剂（过氧化苯甲酰 0.5g）及溶剂（无水乙醇 5mL 约 4g），并擦干净瓶口。

(3) 加料完成，开动搅拌（250 转左右），控制反应温度在 65～70℃。

(4) 反应瓶内温度不宜超过 70℃，以免单体被蒸出。

(5) 反应 1.5h 后，得透明黏稠物，加入 95%乙醇 30g(38mL)，得 37%的溶液。

(6) 表面皿事先称重，再称取约 2g 溶液于表面皿上，在电炉上小心烘干，计算转化率。

(7) 洗干净仪器，表面皿放入水中浸泡，第二周可以轻松脱膜，洗净。

实验三　苯乙烯的悬浮聚合

一、实验目的

1. 了解悬浮聚合的基本原理、特点和实施方法。
2. 掌握悬浮聚合的实验技术，制备聚苯乙烯微球。

二、实验原理

悬浮聚合是依靠激烈的机械搅拌，使含有引发剂的单体分散到与单体互不相溶的介质中，形成单体颗粒，聚合反应是在这些单体颗粒中进行的。聚合体系中单体颗粒的粒径在几十微米到几毫米，每个单体颗粒都是一个微型聚合场所，单体颗粒周围的介质连续相则是这些微型反应器的热传导体。因此尽管悬浮聚合动力学与本体聚合相似，但是其散热容易。

悬浮聚合得到珠状的聚合物颗粒，常常作为离子交换树脂和高分子试剂、高分子催化剂的载体。悬浮体系是不稳定的。尽管加入悬浮稳定剂可以帮助稳定单体颗粒在介质中的分散。稳定的高速搅拌与悬浮聚合的成功关系极大。搅拌速度还决定着产品聚合物颗粒的大小，一般来说，搅拌速度越高则产品颗粒越细，产品的最终用途决定着搅拌速度的大小，因为用于不同场合的树脂颗粒应当有不同的颗粒度。用作离子交换树脂和泡沫塑料的聚合物颗粒应当比 1mm 还大一些，而用作牙科材料的树脂颗粒的直径则应小于 0.1mm，直径为 0.2～0.5mm 的树脂颗粒则比较适于模塑工艺。悬浮聚合体系中的单体颗粒存在着相互结合形成较大颗粒的倾向，特别是随着单体向聚合物的转化，颗粒的黏度增大，颗粒间的粘连就越容易。这个问题的解决在大规模工业生产中有决定性的意义，因为分散颗粒的粘连结块不仅可以导致散热困难和爆聚，还可能因使管道堵塞而造成反应体系的高压力。只有当分散颗粒中单体转化率足够高、颗粒硬度足够大时，粘连结块的危险才会消失。因此，悬浮聚合条件的选择和控制是十分重要的。

工业上常用的悬浮聚合稳定剂有明胶、羟乙基纤维素、聚丙烯酰胺和聚乙烯醇等，这类亲水性的聚合物又都被称为保护胶体。另一大类常用的悬浮稳定剂是不溶于水的无机物粉

末，如硫酸钡、磷酸钙、氢氧化铝、钛白粉、氧化锌等，其中工业生产聚苯乙烯时采用的一个重要的无机稳定剂是二羟基六磷酸十钙[$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$]。

本实验进行苯乙烯的悬浮聚合。若在体系中加入部分二乙烯基苯，产物具有交联结构并有较高的强度和耐溶剂性等，可用作制备离子交换树脂的原料。

三、主要仪器和试剂

1. 仪器：三口瓶、回流冷凝管、温度计、吸滤瓶、沙芯漏斗、机械搅拌器、恒温水浴装置、显微镜。

2. 试剂：苯乙烯、二乙烯基苯、聚乙烯醇、过氧化苯甲酰、亚甲基蓝。

四、实验步骤

在装有搅拌器、温度计和回流冷凝管的500mL三口瓶中加入10mL 7%的聚乙烯醇水溶液，用150mL蒸馏水冲洗量筒一并加入反应瓶中，加入0.5g磷酸钙粉末和数滴1%的亚甲基蓝水溶液①，搅拌，使之均匀分散。再将事先在室温下溶解好的0.1g过氧化苯甲酰引发剂、4g苯乙烯和1.8g二乙烯基苯②单体引发剂混合液倒入反应瓶中。控制搅拌速度，使之以搅拌器以250r/min左右的速度稳定搅拌。加热，迅速升温并保持恒温80～85℃下聚合，此后，应十分注意搅拌速度的稳定。反应1.5～2h③。用滴管取样检查珠子是否已发硬，珠子发硬后再使聚合继续0.5h。反应结束后，倾出上层液体，用热水洗涤几次，再用冷水洗涤几次，得白色微球。抽滤，放入60℃烘箱中烘干，称重，计算收率，并在显微镜下观察珠子的形态。

五、思考题

(1) 悬浮聚合中磷酸钙的作用是什么？

(2) 加入水相阻聚剂的好处是什么？

(3) 影响粒径大小的因素有哪些？搅拌速度的大小和变化，对粒径的影响如何？

六、操作要点及注意事项

(1) 仔细安装反应装置，确保实验过程中搅拌机旋转平稳。

(2) 用烧杯称取约10g7%的聚乙烯醇水溶液加150mL水于烧杯中稀释后再加入三口瓶中。

(3) 再在三口瓶中加入0.5g磷酸钙粉末及7～8滴1%亚甲基蓝水溶液。

(4) 室温条件下将0.1g过氧化苯甲酰溶于4g苯乙烯和1.8g二乙烯基苯中。

(5) 将上述溶液加入反应瓶中，并擦干净瓶口，以免黏结。

---

① 亚甲基蓝为水相阻聚剂，无亚甲基蓝时可用硫代硫酸钠或其他水相阻聚剂代替。加入少量磷酸钙粉末可使悬浮体系更稳定一些。

② 若无二乙烯基苯，也可不用，但需适当延长时间。

③ 若此时珠子已向下沉，可升温至95℃。

(6) 调整搅拌转速为300r/min,并保持平稳,使单体充分分散。
(7) 开始加热,维持反应温度80~85℃,反应过程中不能随意调整转速。
(8) 记录自加入单体到珠子变硬所需要的时间。
(9) 反应结束后用热水洗涤除去聚乙烯醇等,得淡黄色微球。
(10) 称重,观察微球形态,计算收率。

实验四 苯乙烯的乳液聚合

一、实验目的

1. 了解乳液聚合的基本原理和苯乙烯乳液聚合的特点及实施方法。
2. 了解乳液聚合的配方及乳液聚合中各个组分的作用。
3. 掌握乳液聚合的实验技术,制备聚苯乙烯乳液。

二、实验原理

乳液聚合即在乳液体系进行的聚合。乳液聚合体系的主要成分有介质、乳化剂、单体以及引发剂。常见的乳液聚合体系介质为水,单体几乎不溶于水或只微溶于水。单体分子主要存在于单体液滴和胶束之中,与悬浮聚合不同,乳液聚合所用的引发剂是水溶性的。由于高温不利于乳液稳定,引发体系产生自由基的活化能又很低,使聚合可以在室温甚至更低温度下进行。常用的乳液聚合引发体系有过硫酸盐-亚铁盐体系和异丙苯过氧化氢-亚铁盐体系,这类体系产生自由基的活化能只有41.8kJ/mol左右,可在较低的温度下引发烯类单体聚合。

在乳液聚合中,自由基产生于水相。初级自由基可在水相中引发溶在水中的少数单体分子聚合,并经过扩散过程进入胶束或单体液滴,从而引发胶束或单体液滴内的单体分子聚合。由于体系内胶束的数目比单体液滴的数目大很多,胶束的总表面积比单体液滴的要大10倍以上,在水相中产生的自由基扩散进入胶束的机会比进入单体液滴的机会大很多。所以乳液聚合的主要场所是胶束,而不是单体液滴。而单体液滴主要起着单体储存库的作用,单体分子不断地由单体液滴中扩散出去,通过介质进入正在发生聚合的胶束,以补充发生聚合的单体,保持胶束内单体浓度和聚合速率的稳定。但当单体液滴消失之后,胶束内的单体浓度因得不到外界的补偿而逐渐降低。

乳液聚合速率可用式(2-1)表示:

$$R_p = \frac{10^3 N k_p [M]}{2N_A} \tag{2-1}$$

式中,N为增溶胶束的数目,即聚合反应进行的主要场所的数目;k_p为链增长速率常数,[M]为增溶胶束内的单体浓度,N_A为阿佛伽德罗常数。

聚合物相对分子质量与乳胶粒数目N及引发速率R_i的关系可用式(2-2)表示:

$$DP = \frac{N k_p [M]}{\rho} \tag{2-2}$$

乳液聚合产物可以直接使用，如作为涂料、黏合剂和织物整理剂，此时乳液聚合具有工艺简单和无污染等优点。有时需要从乳液产品中提取聚合物，因此需要实施破乳、分离、洗涤和干燥等工序。

本实验以十二烷基磺酸钠作为乳化剂、以过硫酸钾-焦硫酸钠组成氧化还原体系，进行苯乙烯的乳液聚合，反应可以在较低温度下进行。

三、主要仪器和试剂

1. 仪器：机械搅拌器、三口瓶、回流冷凝管、温度计等。
2. 试剂：苯乙烯、十二烷基磺酸钠、过硫酸钾、焦硫酸钠、氯化钠、乙醇。

四、实验步骤

在装有机械搅拌器、回流冷凝管和温度计的三口瓶中加入 1g 十二烷基磺酸钠和 80mL 蒸馏水，开动搅拌，使乳化剂混合均匀，加入 20mL 苯乙烯，适当提高搅拌速度使单体乳化。将 0.1g 过硫酸钾和 0.05g 焦硫酸钠分别用 10mL 蒸馏水溶解，待反应混合液升温至 50℃时，在搅拌下将引发剂两组分加入。维持温度 50℃，反应 3h，此时单体残留气味基本消失，停止聚合。

取 10g 乳液（准确称重，W_0）置于烧瓶中，减压蒸馏除去余水，固体进一步真空干燥，称重（W），由此可以得到乳液的固体含量（W/W_0）进而求得单体的转化率。

向剩余乳液中加入 10g 氯化钠，加热并搅拌，待乳液凝聚后抽滤，并用蒸馏水洗涤，直至滤液中无氯离子。固体用少量乙醇浸泡 15min，过滤，于 50℃ 真空干燥至恒重，计算收率。

五、思考题

(1) 如何由固体含量计算单体的转化率？在测定固体含量过程中应该注意什么？
(2) 聚合物乳液破乳还有哪些方法？如果要获得纯净的聚合物，相应的后处理有哪些？

实验五　膨胀计法测定苯乙烯本体聚合反应速率

一、实验目的

1. 掌握膨胀计的原理和使用方法。
2. 掌握膨胀计法研究本体聚合微观动力学的原理和方法。
3. 验证聚合速率与单体浓度的动力学关系，求得平均聚合速率。

二、实验原理

自由基聚合反应通常可采用本体、溶液、悬浮、乳液聚合四种方式。其中，本体聚合是不加其他介质，只有单体本身在引发剂或催化剂、热、光作用下进行的聚合。本体聚合纯度高、工序简单，但随聚合的进行转化率提高，体系黏度增大，聚合热难以散出，同时长链自由基末

端被包裹，扩散困难，自由基双基终止速率大大降低，致使聚合速率急剧增大而出现自动加速现象，短时间内产生大量的热量，从而引起相对分子质量分布不均，影响产品性能，更为严重的则引起爆聚。因此甲基丙烯酸甲酯的本体聚合一般采取二段法聚合，而且反应速率的测定只能在低转化率下完成。

在聚合过程中，不同的聚合体系和聚合条件具有不同的反应速率，聚合反应速率的测定对工业生产和理论研究具有重要的意义。聚合反应速率的测定一般可分为化学方法和物理方法两大类。化学方法是在聚合反应过程中，用化学分析的方法测定生成的聚合物量和残存的单体量。物理方法则是利用聚合反应过程中某物理量的变化测定聚合反应速率，这些参数必须正比于反应物或产物的浓度。

本实验采用膨胀计法测定聚合反应速率，由于单体密度小于聚合物密度，因此在聚合过程中体系体积不断缩小，均相聚合时，当一定量单体聚合后，体积的变化与转化率成正比。此时可以通过测定单体聚合时体积的变化来测定单体的转化率，从而求得聚合反应速率。如果将体积的变化置于一根直径很小的毛细管中观察，测试灵敏度将大大提高。这种通过测定一定量单体在聚合时体积收缩速率的变化来研究动力学、求解动力学参数的方法称为膨胀计法。其是研究微观动力学和测定动力学参数的常用方法。

聚合初期的动力学微分方程为：

$$-\frac{d[M]}{dt}=k_p[I]^{1/2}[M] \tag{2-3}$$

在低转化率时，假定引发剂浓度不变：

$$-\frac{d[M]}{dt}=k_p[I]^{1/2}[M]=k'[M] \tag{2-4}$$

积分

$$\ln\frac{[M]_0}{[M]_t}=k't \tag{2-5}$$

式中，$[M]_0$ 为起始单体浓度；$[M]_t$ 为 t 时刻单体浓度，k' 为常数。

如果单体的转化率用 $C\%$ 表示，则：

$$C\%=\frac{\Delta V}{V}\times 100\% \tag{2-6}$$

式中，ΔV 为 t 时刻的体积变化；V 为 100%聚合时的体积变化。

反应至 t 时，体系的单体浓度为：

$$[M]_t=[M]_0-\frac{\Delta V}{V}[M]_0=[M]_0\left(1-\frac{\Delta V}{V}\right) \tag{2-7}$$

所以

$$\ln\frac{[M]_0}{[M]_t}=\ln\frac{1}{1-\frac{\Delta V}{V}}=k't \tag{2-8}$$

V 对固定量单体来说是一定的，因此用膨胀计法测定不同时间反应物的体积变化值 ΔV，就可计算出 $\ln\frac{1}{1-\Delta V/V}$，以 $\ln\frac{1}{1-\Delta V/V}$ 对 t 作图应得一直线，从而验证聚合反应速率与单体浓度间的动力学关系式，同时可按式(2-9)计算平均聚合反应速率：

$$R_p = -\frac{\Delta[M]}{\Delta t} = \frac{[M]_0 - [M]_t}{\Delta t} = \frac{\Delta V}{V}[M]_0 \tag{2-9}$$

应用膨胀计法测定聚合反应速率既简便又准确，此法只适用于测量转化率在10%范围内的聚合反应速率。因为只有在稳定阶段(10%以内的转化率)体积收缩呈线性关系，才能用式(2-9)求取平均速率；超过此阶段，体系黏度增大，导致聚合反应自动加速，采用式(2-9)计算的速率已不是体系的真实速率，而且膨胀计毛细管弯月面的黏附也会导致较大误差。

三、主要仪器和试剂

1. 仪器：膨胀计、恒温水浴、碘量瓶、量筒、秒表等。
2. 试剂：苯乙烯(精制)、偶氮二异丁腈(重结晶)、苯。

四、实验步骤

在分析天平上称取50mg AIBN放入碘量瓶中，再称取10g苯乙烯于碘量瓶中，将碘量瓶轻轻摇荡，使引发剂全部溶解，取此溶液装入膨胀计的下部容器瓶中，在膨胀计毛细管的磨口处均匀涂抹真空油脂(磨口上沿往下1/3范围内)，并装好毛细管，使液柱沿毛细管上升，同时确定毛细管内无气泡，检查是否严密，防止泄漏，再用橡皮筋或线绳固定好。用滤纸擦去溢出的少量溶液，将膨胀计的容器瓶放入60℃的恒温水浴中，用铁夹固定好。

开始时由于受热膨胀液面不断上升，当液面稳定不动时，达到热平衡，记下此时的液柱高度h_0，当液面开始下降时表示聚合反应开始，记下时间t_0，每5min记录一次液柱高度，约1h停止读数。

实验结束后应立即取出膨胀计，将溶液倒入回收瓶，用少量苯洗涤容器，洗涤液倒入回收瓶；容器中再加少量苯，同时装上毛细管，让毛细管端部与抽滤瓶连接，膨胀计倒置，用水泵减压抽吸，如此洗涤三次。用同一方法用自来水和蒸馏水各洗三次，烘干。碘量瓶中多余的溶液倒入回收瓶中，用少量苯洗涤。

实验记录：

实验参数	t/s	h_t/cm	Δh	ΔV/mL	C/%	$\ln\frac{1}{1-\Delta V/V}$

五、实验数据处理

(1) 单体的起始浓度：

$$[M]_0 = \frac{m/M}{V} = \frac{V\rho}{M} \times \frac{1}{V} \times 10^3 = \frac{\rho}{M} \times 10^3 \tag{2-10}$$

(2) 聚合反应为 t 时反应物的体积变化：

$$\Delta V = V_0 - V_t = (h_0 - h_t)A = \Delta hA \tag{2-11}$$

(3) 100%聚合时反应物的体积变化：

$$V = V_{单} - V_{聚} \tag{2-12}$$

$$V_{聚} = \frac{m}{\rho_{聚}} = \frac{V_0\rho_{单}}{\rho_{聚}} \tag{2-13}$$

$$V = V_0 - V_{聚} = V_0 - \frac{V_0\rho_{单}}{\rho_{聚}} = V_0\left(1 - \frac{\rho_{单}}{\rho_{聚}}\right) \tag{2-14}$$

(4) 以 $\ln\frac{1}{1-\Delta V/V}$ 对 t 做图，求聚合速率 R_p。

六、思考题

(1) 根据实验过程，分析哪些因素会影响实验结果的精度？
(2) 膨胀计放入恒温水浴中后，为什么先膨胀后收缩？

七、注意事项

(1) 膨胀计磨口接头处若沾有聚合物，会引起溶液泄露，可用滤纸浸渍少量苯将其擦去。
(2) 膨胀计的毛细管可用医用针头吸苯或四氯化碳冲洗三次，并用洗耳球冲去余液。
(3) 将毛细管装入安培瓶上时，要小心操作，并用橡皮筋或线绳捆紧连接处。
(4) 实验中发现安培瓶中有气泡，应重新安装毛细管与安培瓶。

实验六 甲醇钠的制备及丙烯腈的阴离子聚合

一、实验目的

1. 了解阴离子聚合引发剂的特点和制备方法。
2. 学习阴离子聚合的实验方法，加深对阴离子聚合的了解。

二、实验原理

阴离子聚合以碱金属为引发剂时，为了增加碱金属颗粒的比表面积，在聚合过程中通常先将金属与惰性溶剂加热到金属的熔点以上，剧烈搅拌，冷却得到金属微粒，再加入聚合体系，属于非均相引发体系。碱金属与不饱和或芳香族化合物的复合物为引发剂时，以萘钠为例，先将金属钠与萘在惰性溶剂中反应后形成配合物，再加入聚合体系引发聚合反应，属于均相引发体系。

阴离子引发，一般先合成引发剂再加入反应体系中。

本实验以石油醚为溶剂，以甲醇钠为引发剂，丙烯腈为单体进行阴离子聚合，机制如下：

甲醇钠的制备

$$2CH_3OH + 2Na \longrightarrow 2CH_3ONa + H_2$$

丙烯腈聚合

$$CH_3ONa \xrightleftharpoons{离解} CH_3O^-Na^+$$

$$CH_3O^-Na^+ + H_2C=\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}} \longrightarrow CH_3O-CH_2\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}}{}^-Na^+ \xrightarrow{nAN}$$

$$CH_3O\text{+}CH_2\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}}\text{+}_nCH_2\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}}\ Na^+ \xrightarrow{终止} 聚合物$$

聚合反应的速率取决于单体的浓度、引发剂的浓度及反应温度。聚合物的相对分子质量取决于单体浓度和引发剂浓度。

三、主要仪器和试剂

1. 仪器：锥形瓶(50mL)、双颈圆底烧瓶(50mL)、回流冷凝管、磨口三通活塞、恒温磁力搅拌器、注射器(1mL、5mL、30mL 或 50mL)等。

2. 试剂：无水甲醇、乙醇(95%)、金属钠、丙烯腈(新蒸)、石油醚、甲苯。

四、实验步骤

1）甲醇钠制备

如图 2-2 所示，装好反应装置，抽真空、充氮气数次，用注射器加入 25mL 无水甲醇，在氮气保护下，加入切成小块的金属钠 2g，加热升温，回流反应 1h，停止加热，得到无色的甲醇钠溶液，密封备用。

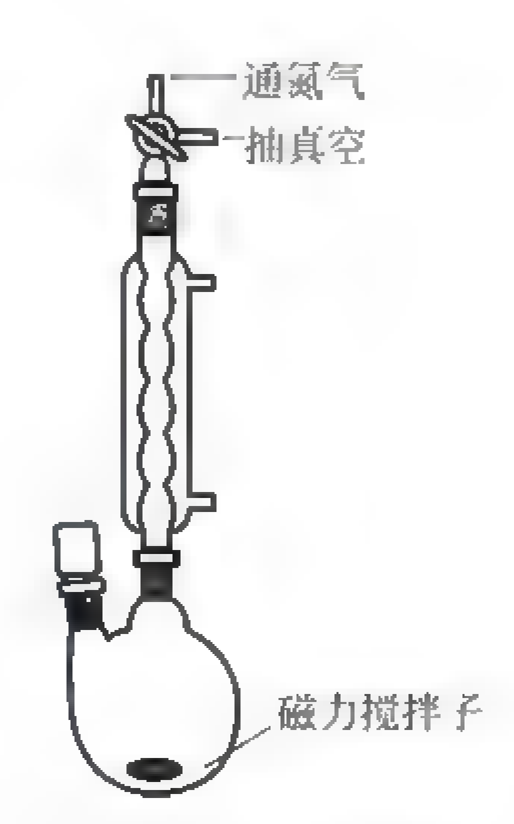


图 2-2 甲醇钠制备反应装置

2）丙烯腈聚合

在一磁力搅拌的带有翻口塞的 50mL 锥形瓶中，加入 20mL 无水石油醚，开动搅拌，用注射器加入丙烯腈单体 5mL，将锥形瓶放置在冰盐浴中，保持冰盐浴温度在 −10℃ 以下，用注射器加入以上制备的甲醇钠溶液 1mL，观察反应，反应约 45min 后，加入 5mL 无水乙醇继续搅拌 10min，终止反应，将产物抽滤，用少量乙醇洗涤，再用水洗至中性，干燥后称重，计

算产率。

五、思考题

试讨论本实验中的丙烯腈聚合是否为活性聚合？

实验七　三聚甲醛阳离子聚合

一、实验目的

1. 了解三聚甲醛阳离子聚合的特点。
2. 熟悉聚甲醛的制备和封端方法。

二、实验原理

三聚甲醛(即甲醛的环状三聚体)，能在质子酸或路易斯酸等阳离子引发剂作用下发生阳离子开环聚合。由于三聚甲醛中常含有微量的杂质甲酸，因此，有时也可以不另外加入引发剂，采用加热的方法使它发生聚合反应。选用引发剂时，要求引发剂具有高活性，并能满足使反应达到高转化率、产物具有高相对分子质量(30 000～50 000)等条件。较为实用的引发剂为三氟化硼乙醚络合物，其活性高、易从聚合物中除去，室温为液态，能溶解于二氯甲烷、石油醚等溶剂，适用于三聚甲醛的溶液聚合。

聚甲醛是一种结晶性的热塑性工程塑料，广泛地用于制备各种机械、化工、电气、仪表等的构件。

三聚甲醛阳离子开环聚合的反应机制如下：

$$H^{+} + (CH_2O)_3 \longrightarrow H{-}\overset{+}{O}(CH_2O)_3 \longrightarrow H{-}OCH_2OCH_2O\overset{+}{C}H_2 \xrightarrow{\text{三聚甲醛}}$$

$$H{-}\!\left(OCH_2OCH_2OCH_2\right)_n\!{-}OCH_2OCH_2O\overset{+}{C}H_2 \xrightarrow[\text{终止}]{H_2O} H{-}\!\left(OCH_2OCH_2OCH_2\right)_{n+1}\!{-}OH$$

由于生成的聚甲醛溶解性很差，因此三聚甲醛的开环聚合无论是在本体还是在溶液中都是非均相过程。所得聚合物分子链的末端基为半缩醛结构，很不稳定，加热时易发生解聚反应分解成甲醛，不具有实用价值。解决方法之一是把产物和乙酐一起加热进行封端反应，使末端的羟基酯化，生成热稳定性的酯基。

本实验用三氟化硼乙醚络合物作为引发剂，二氯乙烷为溶剂，进行三聚甲醛阳离子开环聚合，所得聚甲醛再用乙酸酐封端稳定化。

三、主要仪器和试剂

1. 仪器：磨口锥形瓶(100mL)、磨口三通活塞、平底烧瓶(100mL)、冷凝管、恒温磁力搅拌器、注射器(1mL，20mL)。

2. 试剂：三聚甲醛(用水重结晶后真空干燥)、BF_3OEt_2(0.1mol/L 的二氯乙烷溶液)、二氯乙烷(干燥)、丙酮、乙酸酐、无水乙酸钠。

四、实验步骤

1. 溶液(沉淀)聚合

聚合反应装置如图 2-3 所示。在经除湿除氧处理的 100mL 磨口锥形瓶中加入 18g 精制的三聚甲醛，套上磨口三通活塞。在氮气保护下，用干燥的注射器依次加入 40mL 二氯乙烷、1mLBF_3OEt_2 的二氯乙烷溶液，开动磁力搅拌，加热至 45℃。约 1min 后，聚甲醛开始从溶液中析出，1h 后加入 40mL 丙酮终止反应，过滤，用丙酮洗涤三次。在室温下真空干燥，称重，计算产率。

2. 乙酸酐封端反应

在如图 2-4 所示的装有空气冷凝管和氯化钙干燥管的 100mL 的烧瓶中，加入 3g 上述所得的粉状聚甲醛，30mL 乙酸酐以及 30mg 无水乙酸钠，磁力搅拌下回流(139℃)2h 后，冷却，抽滤。产物用加有一些甲醇的温蒸馏水(50℃)充分洗涤五次，再用丙酮洗涤三次，室温下真空干燥。

用热重分析仪 TGA 测定乙酸酐封端前后聚甲醛的热稳定性。



图 2-3　聚合反应装置

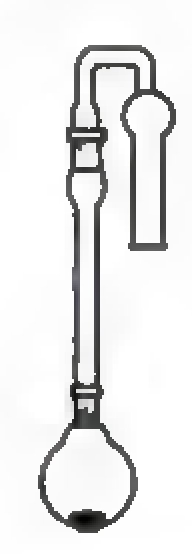


图 2-4　乙酸酐封端反应装置

五、思考题

如何证明已发生了乙酸酐封端反应？

实验八　四氢呋喃阳离子开环聚合

一、目的要求

1. 加深对离子型开环聚合原理的理解。
2. 掌握开环聚合的实验室操作。

二、实验原理

环醚类单体阳离子开环聚合的引发剂主要有质子酸(如 H_2SO_4，$HClO_4$ 等)和路易斯酸

（如 BF_3，$AlCl_3$，$SnCl_4$ 等）。四氢呋喃的开环聚合活性较低，用一般的引发剂引发只能得到相对分子质量为几千的聚合物，而且聚合速率较低。以往增加四氢呋喃聚合速率的方法是在体系中加入一些活性较大的环醚作为促进剂，如环氧乙烷。路易斯酸和环氧乙烷反应，生成更活泼的仲和叔氧离子，继而引发活性小的四氢呋喃单体聚合。

$$\text{环氧乙烷} \longrightarrow HO^{+}\!\triangleleft\ A^{-} \xrightarrow{THF} HOCH_2CH_2—O^{+}\!\triangleleft\ A$$

$$HOCH_2CH_2—O^{+}\!\triangleleft\ A^{-} \xrightarrow{THF} H(OCH_2CH_2)_2—O^{+}\!\triangleleft\ A$$

近年来，发展了一种用高氯酸银-有机卤化物为引发体系的聚合方法，可制得相对分子质量较高的聚四氢呋喃，而且聚合速度也有所提高。

与高氯酸银配合引发四氢呋喃开环聚合的有机卤化物有氯苄、溴苄、溴丙烯、甲酰氯等，其引发、增长过程为：

$$O\square + HX \longrightarrow H—O^{+}\square\ X^{-}$$

$$\sim\!O^{+}\square\ X^{-} + O\square \longrightarrow \sim\!OCH_2CH_2CH_2CH_2—O^{+}\square\ X^{-}$$

加入苯胺等碱性化合物，可使聚合终止。

与自由基聚合相比，离子型聚合的速度要快得多，因此，常常在低温下进行。

三、主要仪器和试剂

1. 仪器：盐水瓶（100mL）、翻口橡皮塞、注射器（25mL）、烧杯（150mL）、微量注射器（0.5mL）等。

2. 试剂：四氢呋喃、溴苄、高氯酸银、苯胺、硅胶密封胶。

四、实验步骤

（1）从干燥器中取出两个干燥好的盐水瓶，迅速塞上翻口塞。再取出另一个迅速称入 0.5g 高氯酸银，塞上翻口塞。每个盐水瓶上插上一长一短两个针头。将氮气球出气管与长针头连接，通氮气排氧至少 15min。

（2）在氮气保护下，用注射器取 25mL 四氢呋喃注入装有高氯酸银的盐水瓶，然后拔去针头，用硅胶密封针眼，摇动使充分溶解。同样在通氮气下向另一个盐水瓶也注入 25mL 干燥的四氢呋喃，再用微量注射器移入 0.4mL 溴苄。拔去针头，用硅胶密封针眼，摇动使溶解。

（3）用注射器从上述两个瓶中各吸取 15mL 四氢呋喃溶液，通氮气下加入另一个空的盐水瓶中。然后拔去针头，用硅胶密封针眼，摇匀。体系立即产生溴化银沉淀。

（4）将盐水瓶放入 −15℃ 冰箱中进行聚合反应。经过 40h 后取出，加入 5mL 苯胺和 30mL 四氢呋喃。经常摇动，使其溶解。

(5) 将已溶解均匀的聚四氢呋喃溶液转入离心机中，离心除去溴化银。溶液再经布氏漏斗抽滤。

(6) 将滤液转入烧杯中，置于80℃恒温水浴中蒸出四氢呋喃，得白色蜡状固体。然后放入40℃真空烘箱中干燥至恒重。

五、思考题

阳离子开环聚合的特点是什么？

实验九　己内酰胺的开环聚合

对于环酰胺单体，开环聚合研究最多的是己内酰胺。工业上在250～270℃的高温条件下，以水(0.1%～10%)为引发剂，由己内酰胺连续合成尼龙6的反应，称为水解聚合，属于逐步机制。在强碱存在下环酰胺可形成阴离子。碱使环酰胺很快聚合，生成相对分子质量高达10万以上的聚合物。要使环酰胺进行阴离子开环聚合，首先使环酰胺形成环酰胺阴离子。能使环酰胺形成阴离子的物质叫引发剂，如碱金属、碱金属的氢化物、碱金属的氢氧化物、碱金属的酰胺化物以及有机金属化合物等。为了提高聚酰胺的阴离子聚合速率，除加入引发剂外，还要加入一些活化剂如酰氯、异氰酸酯等。活化剂不仅决定第一个酰胺分子加入的速度，同时还影响整个聚合过程。由于活化剂残基结合到聚合物链的末端，影响聚合过程中的碱度，从而降低了环酰胺阴离子的浓度，使聚合速率降低。

活性较强的环酰胺如己内酰胺，用碱和活化剂酰氯的引发体系进行阴离子开环聚合，不但无诱导期，还可以加快反应速度，使之在较低温度下进行聚合。

己内酰胺的水解开环聚合(一)

一、实验目的

1. 学习水解开环聚合的原理。
2. 掌握己内酰胺水解开环聚合制备尼龙-6的实验方法。

二、实验原理

己内酰胺在催化剂量的水(0.1%～10%)、ω-氨基己酸或苯甲酸存在下，可进行逐步的开环聚合。其反应过程如下：

$$+ H_2O \rightleftharpoons NH_2(CH_2)_5COOH$$

$$\text{(NH, O)} + H^+ \rightleftharpoons \text{(}\overset{\oplus}{N}H_2\text{, O)}$$

$$\text{(}\overset{\oplus}{N}H_2\text{, O)} + \sim\!\sim NH_2 \rightleftharpoons \overset{\oplus}{N}H_3(CH_2)_5CONH\sim\!\sim$$

$$\text{(NH, O)} + \overset{\oplus}{N}H_3(CH_2)_5CONH\sim\!\sim \longrightarrow \text{(}\overset{\oplus}{N}H_2\text{, O)} + NH_2(CH_2)_5CONH\sim\!\sim$$

环酰胺开环聚合反应主要由开环、缩合和加成三个平衡反应所组成。己内酰胺首先水解开环生成ω氨基己酸；其次，在酸催化条件下环酰胺被质子化，形成质子化的环酰胺，随后，质子化的环酰胺被增长链的末端氨基亲核进攻，形成铵离子，引发聚合。当ω氨基己酸与水一起加入时，反应体系中一开始就存在伯氨基和羧基，不必等内酰胺水解产生这些基团。

三、主要仪器和试剂

1. 仪器：三口烧瓶(100mL)、冷凝管、温度计、机械搅拌、电炉等。
2. 试剂：己内酰胺、ω-氨基己酸、环己烷、甲醇、五氧化二磷。

四、实验步骤

首先将己内酰胺用环己烷重结晶两次，于室温下经五氧化二磷真空干燥处理48小时后使用。将机械搅拌器、温度计、导气管和直型冷凝管装配在三口瓶上，对反应瓶抽真空、充氮气重复三次以除去反应瓶中的空气。在氮气保护下，将18g己内酰胺和2g ω-氨基己酸加入反应瓶中，用电热套或油浴加热至反应体系熔融。于140℃下开动搅拌，将反应体系不断升温至250℃，继续反应5h，生成几乎无色的高黏稠熔融物，用玻璃棒蘸取聚合物熔体，能够慢慢拉出长丝。趁聚合物处于熔融状态，迅速将产物倒入烧杯中冷却。所得到的聚己内酰胺熔点为216℃，聚合物中含有少量未反应的己内酰胺单体和低聚物，可用热水和甲醇抽提去除。

五、思考题

(1) 反应体系中ω-氨基己酸的作用是什么？
(2) 如何改善水解聚合已使其在较低温度下进行？

己内酰胺的阴离子开环聚合(二)

一、实验目的

1. 了解强碱催化己内酰胺阴离子开环聚合的原理。
2. 掌握阴离子开环聚合制备尼龙 6 的实验方法。

二、实验原理

在阴离子开环聚合中,常用的引发剂主要是碱金属、碱金属的氢化物、碱金属的氢氧化物、碱金属的酰胺化物以及有机金属化合物等。碱金属作催化剂,己内酰胺进行阴离子聚合,反应过程如下:

己内酰胺 + M → 己内酰胺阴离子(N^-M^+) + $0.5H_2$

己内酰胺阴离子

己内酰胺 + 己内酰胺阴离子 —慢→ 二聚体阴离子(环—CO—$(CH_2)_5$—$\bar{N}H\overset{+}{M}$) —己内酰胺,快→ 环—CO—$(CH_2)_5$—NH_2

二聚体阴离子

—己内酰胺阴离子→ 预聚体阴离子 —己内酰胺→

预聚体阴离子

多聚体阴离子 + 己内酰胺阴离子

多聚体阴离子

首先己内酰胺与碱金属反应生成己内酰胺阴离子,然后己内酰胺阴离子与己内酰胺单体反应,使单体开环生成活泼的二聚体伯胺阴离子活性种。二聚体伯胺阴离子活性种无共轭效应,活性较高,容易夺取单体上的质子而发生链转移反应,形成二聚体和己内酰胺阴离

子，二聚体中环酰胺上的氮原子受两侧羰基的影响，使得环酰胺键活性显著增加，有利于低活性的己内酰胺阴离子的亲核进攻，容易开环引起链增长。如此反复，链不断增长。

当体系中加入一些酰基化试剂（如：酰氯、酸酐、异氰酸酯等）作为活化剂时，己内酰胺单体与酰化试剂反应可生成酰基化的N酰基内酰胺，从而可以缩短反应的诱导期，提高反应速率，其聚合反应过程如下：

三、主要仪器和试剂

1. 仪器：三口烧瓶（50mL）、冷凝管、温度计、机械搅拌、电炉等。
2. 试剂：己内酰胺、金属钠、二甲苯。

四、实验步骤

将玻璃套管和橡皮塞装配在三口瓶上，另一口用玻璃塞塞住，对反应瓶抽真空、充氮气重复三次以除去反应瓶中的空气。在氮气保护下，将15g己内酰胺加入反应瓶中，将烧瓶加热到90℃左右使单体熔融，并将玻璃套管上的毛细管插入液体中，缓慢通入氮气，另一口改接干燥管。将0.1g钠分散在5mL二甲苯中，形成细粒后加入到已熔融的己内酰胺中，升温至260℃，聚合反应约5min结束，可以通过氮气泡在反应体系的上升速度进行观察。

趁热将聚合物熔体倒入烧杯中冷却，在间甲苯酚中测定黏度。如果聚合物在260℃下保持时间过长，则链降解变得明显。

五、思考题

(1) 比较己内酰胺水解开环聚合与阴离子开环聚合有何不同？
(2) 影响阴离子开环聚合的因素有哪些？

实验十　聚己二酸乙二醇酯的制备

一、实验目的

1. 加深对缩聚反应的基本原理和特点的理解，了解反应程度对聚合的影响因素。
2. 观察与分析副产物的析出情况，进一步了解聚酯类型缩聚反应的特点。

二、实验原理

具有双官能团或多官能团的单体通过缩合反应，彼此连在一起，同时消除小分子副产物，生成长链高分子的反应称为缩聚。缩聚反应分为线性缩聚反应和体型缩聚反应，利用缩聚反应能制备很多品种的高分子材料。

线性缩聚反应的特点是单体的双官能团间相互反应，同时析出副产物，在反应初期，由于参加反应的官能团数量较多，反应速度较快，转化率较高，单体间相互形成二聚体、三聚体，最终生成高聚物。

整个线性缩聚是可逆平衡反应，缩聚物的相对分子量必然受到平衡常数的影响。利用官能团等活性的假设，可近似地用平衡常数来表示其反应平衡特征。聚酯反应的平衡常数一般较小，K 值大约在 4～10 之间。当反应条件改变时，例如副产物从反应体系中除去，平衡即被破坏。除了单体结构和端基活性的影响外，影响聚酯反应的主要因素有：配料比、反应温度、催化剂、反应程度、反应时间、小分子产物的清除程度等。

要想获得高分子量的缩聚物，除了达到很高的反应程度和恰当控制化学平衡以外，功能团需要等摩尔。配料比对反应程度和聚酯的相对分子质量的影响很大，体系中任何一种单体过量，都会降低聚合程度。但也可以利用配料比来控制缩聚物的分子量。

采用催化剂可大大加快反应速度，提高反应温度一般也能加快反应速度，提高反应程度，同时促使反应生成的低分子产物尽快离开反应体系，是提高聚合物相对分子质量的有效途径。而且，小分子副产物清除得越彻底，反应进行的程度越大，产物的分子量就越高。为了去除小分子副产物水，本实验采取提高反应温度，降低系统压力，提高搅拌速度和通入惰性气体等方法。此外，在反应没有达到平衡，链两端未被封端的情况下，反应时间的增加也可提高反应程度和相对分子质量。

在配料比严格控制在 1∶1 时，产物的平均聚合度 X_n 与反应程度有关：$X_n=1/(1-P)$，假如要求 $X_n=100$，则需使 $P=0.99$，因此，要获得较高相对分子质量的产物，必须提高反应程度，反应程度可通过析出的副产物的量计算：$P=n/n_0$，其中 n 为收集到的副产物的量，n_0 为理论反应副产物的量。

三、主要仪器和试剂

1. 仪器：机械搅拌器，三口瓶，分水器，回流冷凝管，水浴，温度计等。
2. 试剂：己二酸，乙二醇，对甲苯磺酸，十氢萘。

四、实验步骤

实验仪器装置如图2-5、图2-6所示。

在装有搅拌器、温度计分水器和回流冷凝管的250mL三口瓶中加入己二酸36.5g和乙二醇14mL。少量对甲苯磺酸及15mL十氢萘，在分水器内加入15mL十氢萘。加热，在搅拌下迅速升温至160℃，保持恒温(160±2℃)1.5h，每隔15min记录一次出水量。然后将体系升温至(200±2)℃，再保持此温度1.5h，同时每隔15min记录一次析出水量。

将反应装置改成减压系统，放出分水器中的水，在(200±2)℃，13.3kPa(100mmHg)压力下反应0.5h，同时记录在此条件下的析水量。反应停止，趁热倒出聚合物，冷却后，得白色蜡状固体，称重。

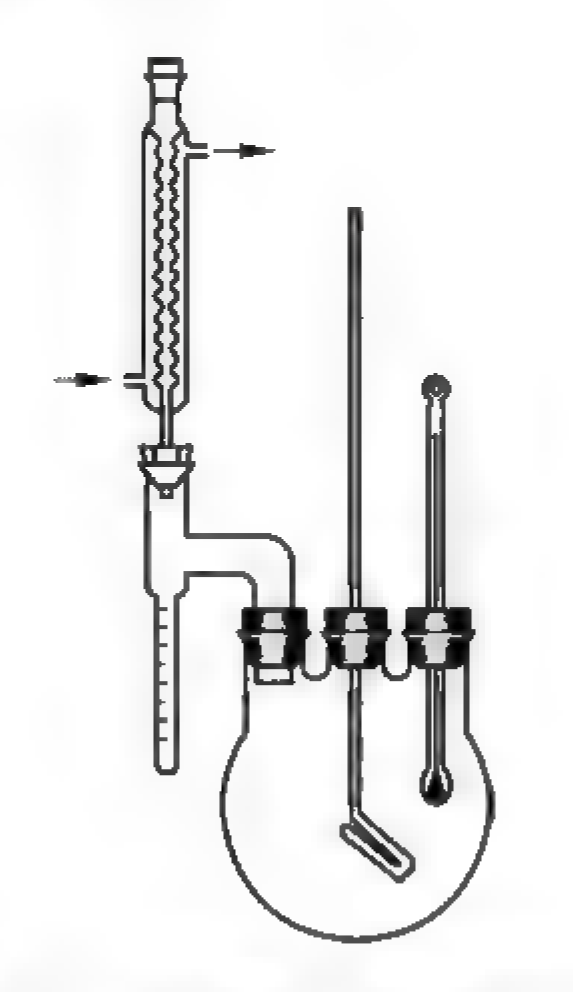


图2-5 聚己二酸乙二醇制备装置

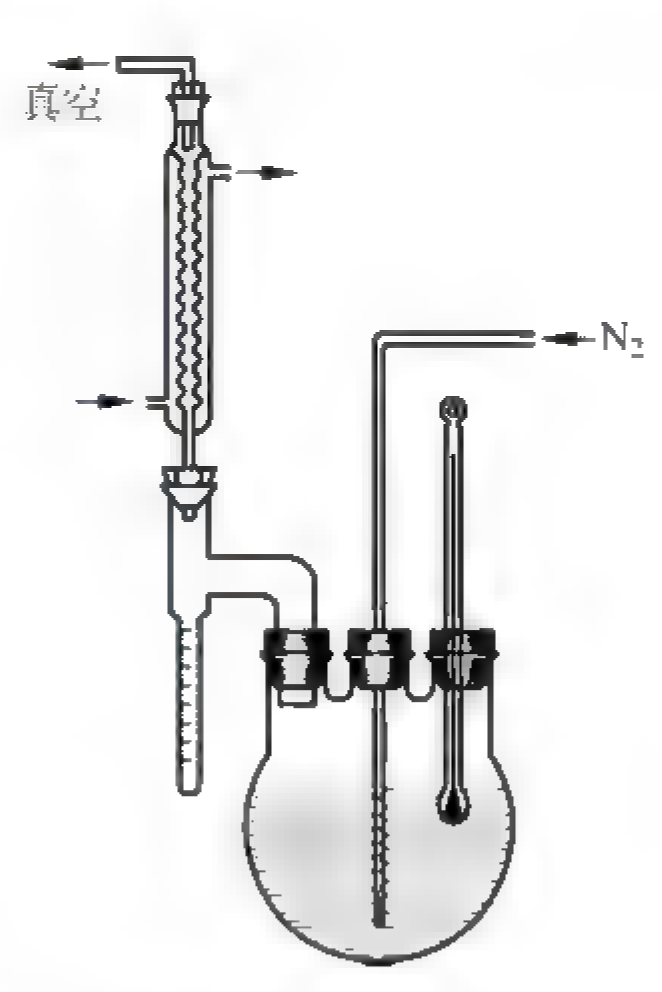


图2-6 聚酯减压装置

五、思考题

(1) 本实验在制备过程中，采用三种方式除水，说明选择相应实验条件的原因和目的。
(2) 如何保证投料配比的等摩尔数？

实验十一 双酚A型环氧树脂的合成及其固化

一、实验目的

1. 深入了解逐步聚合的基本原理。
2. 掌握双酚A型环氧树脂的实验室制法。

二、实验原理

凡分子中含有环氧基的树脂统称为环氧树脂，具有良好的物理与化学性能，它与金属和

非金属材料的表面具有优异的黏结性能。配制的胶黏剂对多种材料具有良好的黏接性能，常称"万能胶"。此外它的固化过程收缩率小、耐腐蚀、介电性能好、机械强度高、对大部分碱和溶剂稳定，目前已经成为最重要的合成树脂品种之一。

环氧树脂品种繁多，其中最广泛应用的是由环氧氯丙烷和双酚 A 缩聚而成的双酚 A 型环氧树脂。它是采用逐步聚合方法制备的高分子化合物的重要代表。改变原料配比、聚合反应条件（如反应介质、温度及加料顺序等），可获得不同分子量与软化点的产物。为使产物分子链两端都带环氧基，必须使用过量的环氧氯丙烷。树脂中环氧基的含量是反应控制和树脂应用的重要参考指标，根据环氧基的含量可计算产物相对分子质量，环氧基含量也是计算固化剂用量的依据。环氧基含量可用环氧值或环氧基的百分含量来描述。环氧基的百分含量是指每 100g 树脂中所含环氧基的质量。而环氧值是指每 100g 环氧树脂所含环氧基的物质的量。环氧值采用滴定的方法来获得。

环氧树脂未固化时为热塑性的线型结构，使用时必须加入固化剂。环氧树脂的固化剂种类很多，有多元的胺、羧酸、酸酐等。

使用多元胺固化时，固化反应为多元胺的氨基与环氧预聚体的环氧端基之间的加成反应。该反应无须加热，可在室温下进行，叫冷固化。反应式如下：

$$-R-NH_2 + H_2C\underset{O}{-}CH-CH_2\sim\sim \longrightarrow \sim\sim R-NH-CH_2-\underset{OH}{CH}-CH_2\sim\sim$$

用多元羧酸或酸酐固化时，交联固化反应是羧基与预聚体上仲羟基及环氧基之间的反应，需在加热条件下进行，称为热固化。如用酸酐作固化剂时，反应式可示意如下：

$$\sim\sim\underset{OH}{CH}\sim\sim + \text{邻苯二甲酸酐} \longrightarrow \sim\sim\underset{O-CO-C_6H_4-COOH}{CH}\sim\sim$$

$$\sim\sim\underset{O-CO-C_6H_4-CO-O-CH_2-\underset{OH}{CH}-CH_2\sim\sim}{CH}\sim\sim \longleftarrow H_2C\underset{O}{-}CH-CH_2\sim\sim$$

三、主要仪器和试剂

1. 仪器：机械搅拌器，四口瓶，回流冷凝管，水浴，温度计等。
2. 试剂：双酚 A，环氧氯丙烷，乙二胺，NaOH 等。

四、实验步骤

1. 树脂的制备

在装有搅拌器、温度计、滴液漏斗和回流冷凝管的 250mL 四口瓶中加入 22g 双酚 A，

28g 环氧氯丙烷，开动搅拌，加热升温至75℃，待双酚 A 全部溶解后，将 NaOH 溶液（8g NaOH 溶于20mL 蒸馏水中）自滴液漏斗中慢慢滴加到反应瓶中，注意保持反应温度在70℃左右，约0.5h滴完。在75～80℃继续反应1.5～2h，可观察到反应混合物呈乳黄色。停止加热，冷却至室温，向反应瓶中加入30mL 蒸馏水和60mL 苯，充分搅拌后，倒入250mL 的分液漏斗中，静置，分去水层，油层用蒸馏水洗涤数次，直至水层为中性且无氯离子（用 $AgNO_3$ 溶液检测）。油相用旋转蒸发仪除去绝大部分的苯、水、未反应环氧氯丙烷，再真空干燥得环氧树脂。

2. 环氧值的测定

取125mL 碘瓶两只，各准确称取环氧树脂1g（精确到 mg），用移液管分别加入25mL 盐酸-丙酮溶液，加盖摇动使树脂完全溶解。在阴凉处放置约1h，加酚酞指示剂3滴，用 NaOH 乙醇溶液滴定，同时按上述条件作空白对比两个。环氧值按式(2-15)计算：

$$E=\frac{(V_1-V_2)c}{1000m}\times 100=\frac{(V_1-V_2)c}{10m} \tag{2-15}$$

式中，V_1 为空白所消耗 NaOH 溶液体积(mL)；V_2 为样品所消耗 NaOH 溶液体积(mL)；c 为 NaOH 溶液的浓度(mol/L)；m 为树脂的质量(g)。

3. 树脂的固化

试验树脂以乙二胺为固化剂的固化情况。在一干净的表面皿中称取4g 环氧树脂，加入0.3g 乙二胺，用玻棒调和均匀，室温放置，观察树脂固化情况。记录固化时间。

五、思考题

(1) 环氧树脂的结构有何特点？为什么环氧树脂具有优良的黏结性能？

(2) 为什么环氧树脂使用时必须加入固化剂？固化剂的种类有哪些？

(3) 根据所测环氧值计算所得聚合产物的相对分子质量。

实验十二　线型酚醛树脂的合成

一、实验目的

1. 学习缩聚反应的特点及反应条件对产物性能的影响。
2. 了解反应物的配比和反应条件对酚醛树脂结构的影响，合成线型酚醛树脂。
3. 进一步掌握不同预聚体的交联方法。

二、实验原理

酚醛树脂是由苯酚和甲醛聚合得到的。强碱催化的聚合产物为甲阶酚醛树脂，甲醛与苯酚物质的量比为(1.2～3.0)∶1，甲醛用36%～50%的水溶液，催化剂为1%～5%的 NaOH 或 $Ca(OH)_2$，在80～95℃加热反应3h，就得到了预聚物。为了防止反应过头和凝胶化，要真空快速脱水。预聚物为固体或液体，相对分子质量一般为500～5000，呈微酸性，其水溶性与相对分子质量和组成有关。交联反应常在180℃下进行，并且交联和预聚物合成

的化学反应是相同的。

线形酚醛树脂是甲醛和苯酚以0.75～0.85∶1的物质的量比聚合得到的，常以草酸或硫酸作催化剂，加热回流2～4h，聚合反应就可完成。催化剂的用量为每100份苯酚加1.2份草酸或不足1份的硫酸。由于加入甲醛的量少，只能生成低相对分子质量线形聚合物。反应混合物在高温脱水、冷却后粉碎，混入5%～15%的六亚甲基四胺，加热即迅速发生交联。

酚醛树脂塑料是第一个商品化的人工合成聚合物，具有高强度和尺寸稳定性好、抗冲击、抗蠕变、抗溶剂和耐湿气性能良好等优点。大多数酚醛树脂都需要加填料增强，通用级酚醛树脂常用黏土、矿物质粉和短纤维来增强，工程级酚醛则要用玻璃纤维、石墨及聚四氟乙烯来增强，使用温度可达150～170℃。酚醛聚合物可作为黏合剂，应用于胶合板、纤维板和砂轮，还可作为涂料，例如酚醛清漆。含有酚醛树脂的复合材料可以用于航空飞行器，它还可以做成开关、插座及机壳等。

本实验在草酸存在下进行苯酚和甲醛的聚合，甲醛量相对不足，得到线形酚醛树脂。线形酚醛树脂可作为合成环氧树脂原料，与环氧氯丙烷反应获得酚醛多环氧树脂，也可以作为环氧树脂的交联剂。

三、主要仪器和试剂

1. 仪器：机械搅拌器，三口瓶，回流冷凝管，水浴，温度计，减压蒸馏装置等。
2. 试剂：苯酚，甲醛水溶液，草酸，六亚甲基四胺。

四、实验步骤

1. 线形酚醛树脂的制备

向装有机械搅拌器、回流冷凝管和温度计的三口瓶中加入39g苯酚(0.414moL)，27.6g 37%甲醛水溶液(0.339moL)，5mL蒸馏水(如果所使用的甲醛溶液浓度偏低，可按比例减少水的加入量)和0.6g二水合草酸。水浴加热并开动搅拌，反应混合物回流1.5h。加入90mL蒸馏水，搅拌均匀后，冷却至室温，分离出水层。

实验装置改为减压蒸馏装置，剩余部分逐步升温至150℃，同时减压至真空度为66.7～133.3kPa，保持1h左右，除去残留的水分，此时样品一经冷却即成固体。在产物保持可流动状态下，将其从烧瓶中倾出，得到无色脆性固体。

2. 线形酚醛树脂的固化

取10g酚醛树脂，加入六亚甲基四胺0.5g，在研钵中研磨混合均匀。将粉末放入小烧杯中，小心加热使其熔融，观察混合物的流动性变化。

五、思考题

(1) 环氧树脂能否作为线形酚醛树脂的交联剂，为什么？
(2) 线形酚醛树脂和甲阶酚醛树脂在结构上有什么差异？
(3) 反应结束后，加入90mL蒸馏水的目的是什么？

实验十三　对苯二甲酰氯与己二胺的界面缩聚

一、实验目的

1. 掌握用对苯二甲酰氯与己二胺进行界面缩聚制备聚对苯二甲酰己二胺的方法。
2. 了解界面缩聚过程和特点。

二、实验原理

界面缩聚是将两种单体分别溶于两种互不相溶的溶剂中，再将这两种溶液倒在一起，在两液相的界面上进行缩聚反应，聚合产物不溶于溶剂，在界面析出。界面缩聚具有以下特点：①界面缩聚是一种不平衡缩聚反应，小分子副产物可被溶剂中某一物质所消耗吸收；②界面缩聚反应速率受单体扩散速率控制；③单体为高反应性，聚合物在界面迅速生成，其分子量与总的反应程度无关；④对单体纯度与功能基等摩尔比要求不严；⑤反应温度低，可避免因高温而导致的副反应，有利于高熔点耐热聚合物的合成。

界面缩聚由于需采用高活性单体，且溶剂消耗量大，设备利用率低，因此虽然有许多优点，但工业上实际应用并不多。典型的例子是用光气与双酚 A 界面缩聚合成聚碳酸酯。

界面缩聚可搅拌，也可不搅拌，不搅拌体系和搅拌体系两者的原理相同，但所得聚合产物的形态、产率、分子量及分子量分布有差异。在实验室中研究反应机理时常采用不搅拌体系。

对苯二甲酰氯与己二胺反应生成聚对苯二甲酰己二胺，反应式如下：

$$n\mathrm{Cl}-\overset{\overset{\large O}{\|}}{\mathrm{C}}-\mathrm{C_6H_4}-\overset{\overset{\large O}{\|}}{\mathrm{C}}-\mathrm{Cl} + n\mathrm{H_2N(CH_2)_6NH_2} \longrightarrow$$

$$\mathrm{Cl}\!\left[\overset{\overset{\large O}{\|}}{\mathrm{C}}-\mathrm{C_6H_4}-\overset{\overset{\large O}{\|}}{\mathrm{C}}-\mathrm{NH(CH_2)_6NH}\right]_n\!\mathrm{H} + (2n-1)\mathrm{HCl}$$

反应实施时，将对苯二甲酰氯溶于有机溶剂（如 CCl_4），己二胺溶于水，且在水相中加入 NaOH 来消除聚合反应生成的小分子副产物 HCl。将两相混合后，聚合反应迅速在界面进行，所生成的聚合物在界面析出成膜，把生成的聚合物膜不断拉出，单体不断向界面扩散，聚合反应在界面持续进行。

三、主要仪器和试剂

1. 仪器：带塞锥形瓶，烧杯，镊子等。
2. 试剂：对苯二甲酰氯，己二胺，CCl_4，NaOH。

四、实验步骤

于干燥的250mL锥形瓶中称取1.35g对苯二甲酰氯，加入100mL无水CCl_4，盖上塞子，摇荡使对苯二甲酰氯尽量溶解配成有机相。另取两个100mL烧杯，分别称取新蒸己二胺0.77g和NaOH 0.53g，共用100mL水将其分别溶解后倒入250mL烧杯中混合均匀，配成水相。

将有机相倒入干燥的250mL烧杯中，然后用一玻棒紧贴烧杯壁并插到有机相底部，沿玻璃棒小心地将水相倒入，马上就可在界面观察到聚合物膜的生成。用镊子将膜小心提起，并缠绕在玻璃棒上，转动玻璃棒，将持续生成的聚合物膜卷绕在玻璃棒上，如图2-7所示。所得聚合物放入盛有200mL 1%HCl水溶液中浸泡后，用水充分洗涤至中性，最后用蒸馏水洗，压干，剪碎，置真空干燥箱中于80℃真空干燥，计算产率。

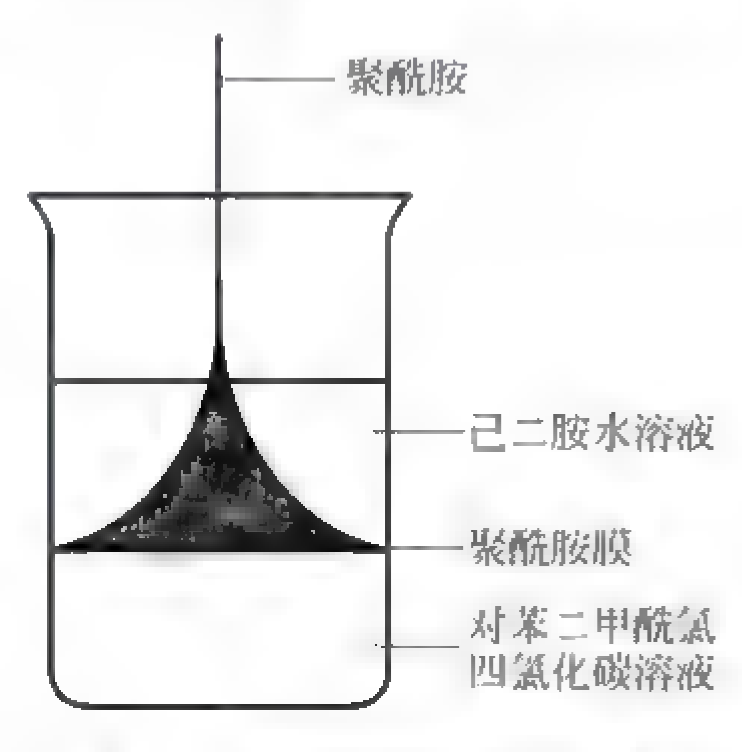


图2-7 界面缩聚抽膜示意图

五、思考题

(1) 为什么在水相中需加入两倍量的NaOH？若不加，将会发生什么反应？对聚合反应有何影响？

(2) 二酰氯可与双酚类单体进行界面缩聚合成聚酯，但却不能与二醇类单体进行界面缩聚，为什么？

(3) 界面缩聚可否用于聚酯的合成？为什么？

实验十四 聚乙烯醇的制备（聚乙酸乙烯酯的醇解）

一、目的要求

1. 了解聚乙酸乙烯酯醇解的反应原理、特点及影响醇解反应的因素；通过实验加深对高分子反应的理解。

2. 获得聚乙烯醇，作为制备聚乙烯醇缩甲醛的原料。

二、实验原理

聚乙烯醇(PVA)不能直接通过烯类单体聚合得到，而是经过聚乙酸乙烯酯(PVAc)的高分子反应获得。与水解法相比，经醇解法生成的聚乙烯醇精制容易，纯度较高，产品性能较好，因而工业上多采用醇解法生产聚乙烯醇。

本实验采用甲醇为醇解剂，氢氧化钠为催化剂进行醇解反应，并在较为缓和的醇解条件下进行，以适应教学要求。PVAc 在 NaOH/CH_3OH 溶液中醇解的主要反应为

$$\sim CH_2-\underset{\underset{OCOCH_3}{|}}{CH}\sim + CH_3OOH \xrightarrow{NaOH} \sim CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}\sim + n\,CH_3COONa$$

在反应中 NaOH 不仅起催化作用，也可参加反应：

$$CH_3COOCH_3 + NaOH \longrightarrow CH_3COONa + CH_3OOH$$

$$\sim CH_2-\underset{\underset{OCOCH_3}{|}}{CH}\sim + NaOH \longrightarrow \sim CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}\sim + n\,CH_3COONa$$

当反应体系含水量较大时，这两个副反应明显增加，消耗大量的氢氧化钠，从而降低对主反应的催化效能，使醇解反应进行不完全。因此为了避免这些副反应，对物料的含水量应严格控制，一般在 5%以下。

聚乙酸乙烯酯的醇解反应实际上是甲醇与高分子 PVAc 之间的酯交换反应，这种使高聚物分子结构发生改变的化学反应称为高分子化学反应。PVAc 的醇解反应(或酯交换反应)的机制和低分子酯的酯交换反应相同。

$$CH_3OH + NaOH \rightleftharpoons CH_3O^-Na^+ + H_2O$$

$$\sim CH_2-\underset{\underset{\underset{CH_3-C=O}{|}}{O}}{CH}\sim + CH_3O^-Na^+ \rightleftharpoons \sim CH_2-\underset{\underset{\underset{CH_3-\underset{\underset{OCH_3}{|}}{C}-O^-}{|}}{O}}{CH}\sim$$

$$\sim CH_2-\underset{\underset{\underset{CH_3-\underset{\underset{OCH_3}{|}}{C}-O^-}{|}}{O}}{CH}\sim \underset{-OH^-}{\overset{H_2O}{\rightleftharpoons}} \sim CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}\sim + CH_3COOCH_3$$

PVAc 的醇解反应生成的 PVA 不溶于甲醇中，以絮状物析出。PVA 可作为悬浮聚合和分散聚合的稳定剂，还可以用来制备维尼纶。用作纤维的 PVA 醇解度不小于 99.8%。为了获取高醇解度的聚乙烯醇，应选择合适的工艺条件。

(1) 甲醇的用量：甲醇的用量及 PVAc 的浓度对醇解影响很大。随聚合物浓度增加，醇解度下降；但聚合物浓度过低，溶剂用量大，溶剂损失和回收工作量大。工业生产选用的聚合物浓度为 22%。

(2) NaOH 的用量：工业上 NaOH 用量为 PVAc 的 0.12(物质的量比)。碱用量过高，醇解速度和醇解度受影响不大，反而增加体系中乙酸钠的含量，影响产品质量。

(3) 醇解温度：提高反应温度可加速醇解反应，缩短反应时间，但副反应也明显加快，从而导致碱的消耗量增加，使 PVA 中残存的乙酸根的量增加，影响产品的质量。因此，工业上采用的醇解温度为 45～48℃。

PVAc 溶于甲醇，而 PVA 不溶于甲醇，因此在反应过程中反应体系会转变成非均相，各种反应条件都会影响该转变发生的时间，进一步影响到随后的醇解反应的难易和醇解度的高低。为保证本实验的顺利进行，当反应体系刚出现胶冻时，必须强力搅拌，将胶冻分散均匀。

三、主要仪器和试剂

1. 仪器：250mL 三颈瓶，机械搅拌器，回流冷凝管，温度计，布氏漏斗，抽滤瓶等。
2. 试剂：聚乙酸乙烯酯，甲醇，氢氧化钠，石油醚。

四、实验步骤

在装有机械搅拌器和回流冷凝管的 250mL 三颈瓶中加入 60g 26％PVAc 的甲醇溶液①，在 30℃ 和搅拌下缓慢加入 15mL 3％ $NaOH/CH_3OH$ 溶液，水浴温度控制在 32℃进行醇解，反应 1.5h 后体系出现胶冻。强力搅拌②，继续反应 0.5h。打碎胶冻，加入 5mL 3％ $NaOH/CH_3OH$ 溶液，32℃ 下保温 0.5h，再升温到 60℃ 反应 1h。用真空水泵减压除去大部分甲醇，在搅拌下将混合液加入到 60mL 石油醚中，产物颗粒逐渐变硬。抽滤，并以 20mL 甲醇洗涤，压干后进行真空干燥。

醇解度的测定：取少许干燥样品，以氘代水作溶剂，测试其核磁共振氢谱。

五、思考题

(1) 在 PVAc 醇解反应过程中为什么会出现凝胶？它对醇解有什么影响？
(2) 影响 PVA 醇解度的因素有哪些？如何才能获得高醇解度的产品？
(3) 醇解反应发生过程中体系转变成非均相，它将怎样影响随后的醇解反应？

实验十五 聚乙烯醇缩甲醛的制备

一、实验目的

1. 进一步了解高分子化学反应的原理。
2. 通过聚乙烯醇(PVA)的缩醛化制备胶水，掌握 PVA 缩醛化的实验技术与反应原理。

---

① 溶解 PVAc 时，先加入甲醇，在搅拌下缓慢将 PVAc 碎片加入，否则会黏结成团，影响溶解。
② 搅拌是本实验的关键。当 PVAc 的醇解度达到 60％左右时，大分子从完全溶解状态转变成不溶解状态，体系的外观发生突变而成胶冻状。此时必须强力搅拌，将胶冻均匀分散，才能使醇解反应进行完全。

二、实验原理

聚乙烯醇是水溶性的高聚物，但是聚乙烯醇(PVA)作为纤维，但由于PVA的水溶性而无法实际应用。利用“缩醛化”减少其水溶性，就使得PVA有了较大的实际应用价值。用甲醛进行缩醛化反应得到聚乙烯醇缩甲醛PVF。PVF随缩醛化程度不同，性质和用途有所不同。控制缩醛化在35%左右，就得到人们称为“维纶”(维尼龙)的纤维(vinylon)。维纶的强度是棉花的1.5～2.0倍，吸湿性5%，接近天然纤维，又称为“合成棉花”。

在PVF分子中，如果控制其缩醛度在较低水平，由于PVF分子中含有羟基，乙酰基和醛基，因此有较强的黏接性能，可用作胶水，用来黏结金属、木材、皮革、玻璃、陶瓷、橡胶等。聚乙烯醇缩甲醛是利用聚乙烯醇与甲醛在盐酸的催化作用下制得的。其反应式如下：

$$\sim CH_2\underset{\large OH}{\underset{|}{C}}HCH_2\underset{\large OH}{\underset{|}{C}}H\sim + HCHO \xrightarrow{-HCl} CH_2CHCH_2{-}CH\sim + H_2O$$

（产物中两个CH分别连接 O—CH_2—O 形成环）

高分子链上的羟基未必能全部进行缩醛化反应，会有一部分羟基残留下来。本实验合成水溶性聚乙烯醇缩甲醛胶水，反应过程中需控制较低的缩醛度，使产物保持水溶性。如若反应过于猛烈。则会造成局部高缩醛度，导致不溶性物质存在于胶水中，影响胶水质量。因此在反应过程中，要特别注意严格控制催化剂用量、反应温度、反应时间及反应物比例等因素。

三、主要仪器和试剂

1. 仪器：恒温水浴，机械搅拌器，温度计，250mL三口烧瓶。球形冷凝管，量筒，培养皿等。

2. 试剂：聚乙烯醇(PVA)，甲醛水溶液(40%工业甲醛)，盐酸，NaOH，去离子水等。

四、实验步骤

按图2-8搭好反应装置。在250mL三口瓶中加入90mL去离子水和7g聚乙烯醇，在搅拌下升温到90℃，待PVA全部溶解后，降温至85℃左右加入3mL甲醛搅拌15min，滴加

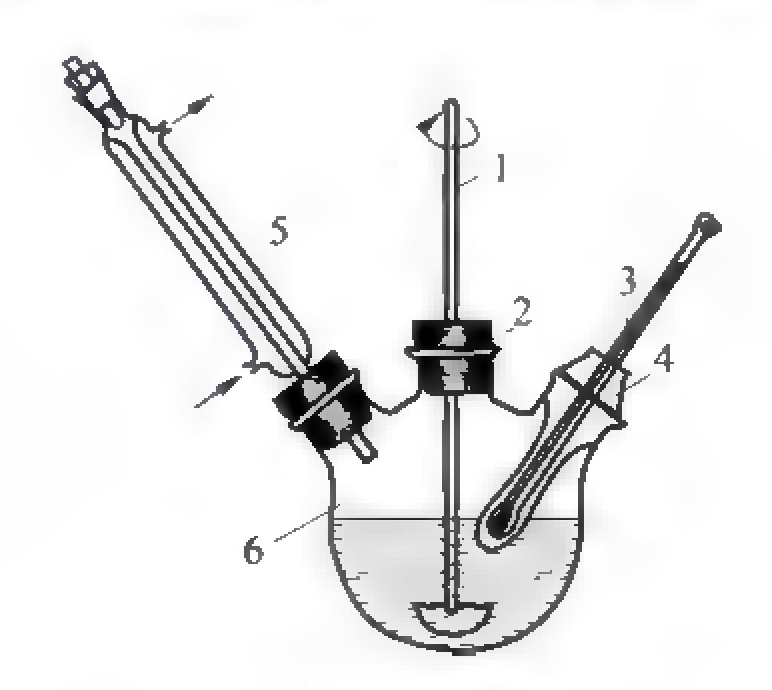


图2-8 聚乙烯醇缩甲醛反应装置图

1—搅拌器；2—四氟塞；3—温度计；4—温度计套管；5—回流冷凝管；6—三口烧瓶

1∶4 的盐酸溶液，控制反应体系 pH 至 1～3，保持反应温度 90℃左右，维持搅拌，反应体系逐渐变稠，注意观察体系内的变化，当体系内出现气泡或有絮状物产生时，立即迅速加入 1.5mL8% 的 NaOH 溶液，调节 pH 为 8～9(缩醛基团在碱性环境下较稳定)，冷却、出料，得到无色透明黏稠液体——胶水。

五、思考题

(1) 为什么缩醛度增加，水溶性会下降？
(2) 缩醛化反应能否达到 100%？为什么？



高分子物理实验

高分子物理实验的教学目的是训练学生高分子物理实验的基本技能，验证高分子物理中所学的理论。使学生从理论与实践相结合的角度来理解结构与性能的关系，给学生一个比较完整的概念。通过实验室内的教学与实践使学生加深对高分子物理理论课所讲授的基本概念和基本理论的理解。

实验十六　密度法测聚乙烯的结晶度

聚合物的结晶度是结晶聚合物的重要性能指标，对高聚物的许多物理化学性质及其应用有很大的影响。聚合物的结晶与小分子的结晶不完全相同，它比小分子晶体有更多的缺陷。通过结晶度的测量，使我们能了解到聚合物的一些重要物理参数。

聚合物结晶度的测定方法有许多，如X射线衍射法、红外吸收光谱法、核磁共振法、差热分析法、反相色谱法、密度法等。密度与表征内部结构规整程度的结晶度有密切的关系，因此可通过测定聚合物的密度来确定其结晶度。密度法具有设备简单、操作容易、准确快速的特点，因此是研究高聚物结晶的常用方法。

一、目的要求

1. 学习密度法测定聚合物结晶度的原理和方法。
2. 掌握比重瓶的正确使用方法。
3. 用密度法测定聚乙烯的密度并计算其结晶度。

二、实验原理

结晶聚合物中通常总是包含晶区和非晶区两个部分。通常我们用结晶度来描述聚合物结晶部分的含量，以质量百分数 f_c^W 或体积百分数 f_c^V 来表示。

$$f_c^W = \frac{W_c}{W_c + W_a} \times 100\% \quad f_c^V = \frac{V_c}{V_c + V_a} \times 100\%$$

式中，W 为质量；V 为体积；下标 c 为结晶、a 为非晶。

在聚合物的聚集态结构中，分子链排列的有序状态不同，其密度就不同。聚合物的有序程度越高，分子堆积越紧密，聚合物密度就越大，或者说比容越小。聚合物在结晶时，分子链在晶体中作有序密堆积，使晶区的密度 ρ_c 高于非晶区的密度 ρ_a。如果采用两相结构模型，即假定结晶聚合物由晶区和非晶区两部分组成，且聚合物晶区密度与非晶区密度具有线性加和性，则

$$\rho = f_c^V \rho_c + (1 - f_c^V)\rho_a \tag{3-1}$$

$$f_c^V = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \tag{3-2}$$

若假定晶区和非晶区的比容具有加和性，则

$$\upsilon = f_c^W \upsilon_c + (1 - f_c^W)\upsilon_a \tag{3-3}$$

$$f_c^W = \frac{\upsilon_a - \upsilon}{\upsilon_a - \upsilon_c} = \frac{1/\rho_a - 1/\rho}{1/\rho_a - 1/\rho_c} \tag{3-4}$$

式中，ρ、ρ_c、ρ_a 分别为聚合物、晶区和非晶区的密度；υ、υ_c、υ_a 分别为聚合物、晶区和非晶区的比容；f_c^V 为用体积百分数表示的结晶度；f_c^W 为用质量百分数表示的结晶度。

由式(3-3)和式(3-4)可知，若已知聚合物试样完全结晶体的密度 ρ_c 和聚合物试样完全非结晶体的密度 ρ_a，只要测定聚合物试样的密度 ρ，即可求得其结晶度。

本实验采用悬浮法测定聚合物试样的密度，即在恒温条件下，在加有聚合物试样的试管中，调节能完全互溶的两种液体的比例，待聚合物试样不沉也不浮，悬浮在混合液体中部。根据阿基米德定律可知，此时混合液体的密度与聚合物试样的密度相等。用比重瓶测定该混合液体的密度，即可得聚合物试样的密度。

三、主要仪器和试剂

1. 仪器：高密度聚乙烯和低密度聚乙烯试样，蒸馏水，95%乙醇。
2. 试剂：恒温槽、电子天平、25mL 比重瓶、大试管、玻璃搅拌棒、滴管等。

四、实验步骤

(1) 恒温槽调节。调节恒温槽温度至(25±0.1)℃。

(2) 混合液体的配制。用试管、滴液漏斗和玻璃搅拌棒装成如图 3-1 所示的装置。试管中加入重量百分浓度约为 50%的乙醇水溶液，约至试管容积 1/3 处。然后放入待测样品两小粒，这时，样品均沉于管底。整个装置放在已恒温好的超级恒温槽中，在保持恒

温的条件下，用滴液漏斗逐滴加入蒸馏水，同时上下缓慢移动玻璃搅拌棒使之混合均匀。至样品悬浮在溶液的中部，不浮也不沉，保持0.5h，此时混合液体的密度即为该样品的密度。

(3) 混合液体比重的测定。先用电子天平称得干燥的空比重瓶的质量 W_0（图3-2为比重瓶示意图），然后取下瓶塞，灌满被测混合液体，盖上瓶塞，多余液体从毛细管溢出。擦去溢出的液体，称得装满混合液体后比重瓶的质量 W_1 之后倒出瓶中液体，用蒸馏水洗涤数次后再装满蒸馏水，擦干瓶体，称得装满蒸馏水后比重瓶的质量 $W_水$，若已知实验温度下蒸馏水的密度 $\rho_水$，则混合液体的密度可按式(3-5)求得：

$$\rho = \frac{W_1 - W_0}{W_水 - W_0}\rho_水 \tag{3-5}$$

(4) 取另外一只干燥的比重瓶，换一种聚乙烯试样，重复上述步骤。

五、数据处理

(1) 按式(3-5)计算两种待测样品的密度。

(2) 自手册中查出聚合物试样的 ρ_c 和 ρ_a，并按式(3-2)和式(3-4)计算两种聚乙烯的结晶度。

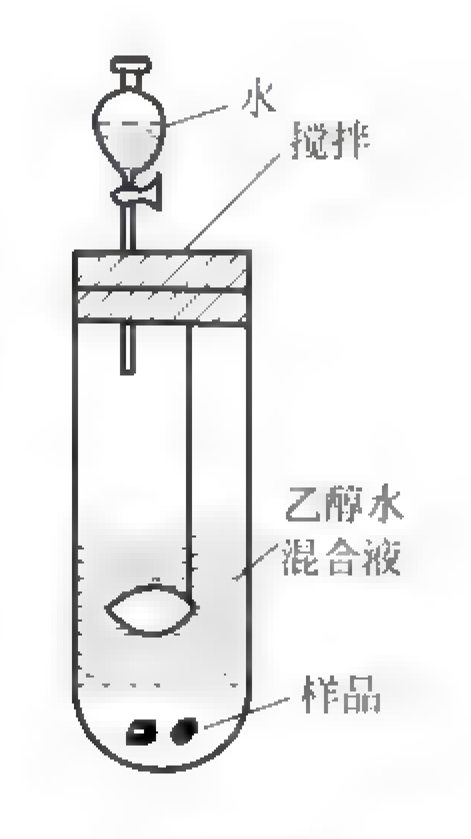


图3-1 液体混合装置

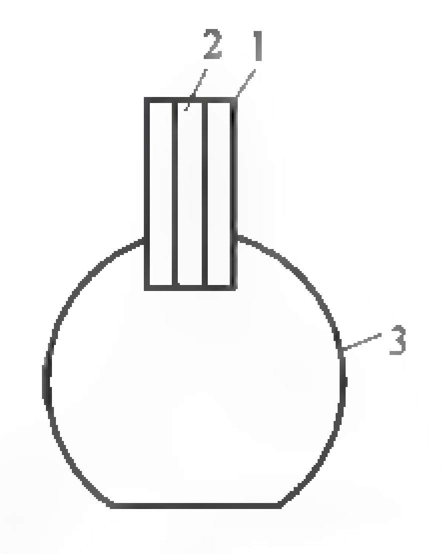


图3-2 比重瓶示意图

1—瓶塞；2—毛细管；3—瓶体

六、注意事项

1. 在实际测量材料的密度时，所选择的被测液体应符合下列要求：

(1) 能满足所需的密度范围。

(2) 不被试样吸收，不会与试样发生任何化学反应和物理作用。

(3) 两种液体能以任何比例相互混合。

(4) 两种液体混合时不发生化学作用。

(5) 具有低的黏度和挥发性。

(6) 价廉，易得。

2. 使用比重瓶测定比重时应注意：

(1) 两种液体应充分搅拌均匀。

(2) 比重瓶的液体要加满,不能有气泡。

(3) 先称空瓶质量,再称装满混合液体的质量,最后称装满蒸馏水的质量。

(4) 毛细管口的液滴必须在比重瓶离开恒温槽之前擦,否则,当比重瓶从恒温槽取出后,由于室温较低,使毛细管液面下降,就会影响测定结果。

3. 为了消除偶然误差,对装液和称重操作必须重复三次以上,取其平均值。

七、思考题

(1) 组成混合液体的各组分应该满足什么条件?

(2) 影响测定结果的因素有哪些?

(3) 结晶度的高低对聚合物的性质有什么影响?

实验十七　浊点滴定法测定聚合物的溶解度参数

聚合物的溶解度参数是表示物质混合能与相互溶解关系的参数,与物质的内聚能有关。对于小分子来说,内聚能就是汽化能,可用实验测出摩尔汽化热来表示其摩尔内聚能,从而得出其溶解度参数。因聚合物不能挥发,也不存在气态,因此其溶解度参数不能由汽化热直接测得。用于测定聚合物溶解度参数的实验方法有黏度法、交联后的溶胀平衡法、反相色谱法和浊点滴定法等。也可通过组成聚合物基本单元的化学基团的摩尔吸引常数来估算。确定某一聚合物的溶解度参数对聚合物的溶剂选择有重要意义。

一、目的要求

1. 学习用浊点滴定法测定聚合物的溶解度参数。
2. 了解溶解度参数的基本概念和实用意义。
3. 了解聚合物在溶剂中的溶解情况。

二、实验原理

溶解度参数是表示物体混合能与相互溶解关系的参数。根据溶解度参数的定义,溶解度参数 δ 应为"内聚能密度"的平方根,即:

$$\delta = \left(\frac{\Delta E}{V}\right)^{1/2} \tag{3-6}$$

浊点滴定法是在两元互溶体系中,如果聚合物的溶解度参数 δ_p 在两个互溶的溶剂 δ_s 值的范围内,就可调节这两个互溶混合溶剂的溶解度参数 δ_{sm},使 δ_{sm} 与 δ_p 很接近。只要把两个互溶的溶剂按照一定的百分比配成混合溶剂,该混合溶剂的溶解度参数 δ_{sm} 可以近似地表示为:

$$\delta_{sm} = \varphi_1\delta_1 + \varphi_2\delta_2 \tag{3-7}$$

式中,φ_1,φ_2 分别为混合溶剂中组分 1 和组分 2 的体积分数。

将待测聚合物溶于某一溶剂中,然后用沉淀剂来滴定(该沉淀剂与溶剂互溶)。滴至溶液开始出现混浊即可得到混浊点时混合溶剂的溶解度参数 δ_{sm} 值。

聚合物溶于两元互溶溶剂的体系中，体系的溶解度参数应有一个范围，本实验选用两种不同溶解度参数的沉淀剂滴定聚合物溶液，这样可得到溶解该聚合物混合溶剂的溶解度参数的上限和下限。取其平均值就是聚合物的溶解度参数 δ_p 值。

$$\delta_p = \frac{\delta_{mh} + \delta_{ml}}{2} \tag{3-8}$$

式中，δ_{mh} 为高溶解度参数的沉淀剂滴定聚合物溶液在混浊点时混合溶剂的溶解度参数；δ_{ml} 为低溶解度参数的沉淀剂滴定聚合物溶液在混浊点时混合溶剂的溶解度参数。

三、主要仪器和试剂

1. 仪器：10mL 滴定管，大试管，10mL，5mL 移液管，25mL 容量瓶，50mL 烧杯。
2. 试剂：三氯甲烷，正己烷，甲醇，聚苯乙烯。

四、实验步骤

(1) 选择溶剂和沉淀剂。先确定聚苯乙烯的溶解度参数 δ_p 的范围，取少量聚苯乙烯(其 δ 值查溶解度参数表)用溶剂溶解。常温下如果聚苯乙烯不溶解，可把聚合物和溶剂一起加热，然后冷却。若不析出沉淀即认为是可溶的。选出合适溶剂和沉淀剂。

(2) 称取 0.2g 聚苯乙烯，溶于 25mL 选定的溶剂中(先用三氯甲烷作溶剂)。用移液管取 5mL 溶液，放入试管中，用正己烷滴定，滴定时要轻轻晃动试管。至沉淀不消失为滴定终点。记下滴定用去的正己烷体积，然后另取 5mL 聚苯乙烯溶液用甲醇沉淀剂滴定，直至沉淀不再消失为止，记下消耗甲醇的体积。

(3) 将 0.1g、0.05g 聚苯乙烯溶于 25mL 溶剂中。按(1)、(2)操作顺序进行滴定。

五、数据处理

(1) 由式(3-7)计算混合溶剂的溶解度参数 δ_{mh} 和 δ_{ml}。

(2) 由式(3-8)计算聚合物的溶解度系数 δ_p。

(3) 将结果列于下表。

溶液浓度/(g/mL)	正戊烷/mL	甲醇/mL	δ_{mh}	δ_{ml}	δ_p

六、思考题

(1) 将求得的聚苯乙烯的溶解度参数值同文献值对照，比较有无偏差，查找原因。

(2) 浊点滴定法测定聚合物溶解度参数时，根据什么原则选择溶剂和沉淀剂？溶剂与聚合物的溶度参数相近，能否保证二者相溶？为什么？举例说明。

实验十八　黏度法测定聚合物的相对分子质量

黏度法是一种测定聚合物相对分子质量的相对方法。此法仪器简单，操作便利，相对分子质量适用范围大，而且又有相当好的实验精确度，在聚合物的生产和研究中广泛应用。黏度法除了用来测定黏均相对分子质量外，还可用于测定溶液中的大分子尺寸和聚合物的溶度参数等。本实验采用乌氏黏度计测定水溶液中聚乙烯醇的黏度，进而求出聚乙烯醇试样的相对分子质量。

一、目的要求

1. 掌握黏度法测定聚合物分子量的实验技术。
2. 通过实验进一步理解黏度法测定聚合物相对分子质量的基本原理。
3. 测定聚乙烯醇水溶液的特性黏度，并计算该聚乙烯醇的平均相对分子质量。

二、实验原理

1. 黏性液体的牛顿型流动

黏性流体在流动过程中，必须克服内摩擦阻力而做功。一般用黏度表征黏性液体在流动过程中所受阻力的大小。如图 3-3 所示，设有两块相距为 dr，面积为 A 的平行板，其间充满黏性液体，当上板受到外力 F 的作用而向平行于下板的 N 方向流动时，由于黏性液体分子的内摩擦力，其相邻各流层之间产生了流速梯度（dV/dr），则液体对流动的黏性阻力为：

$$F = A\eta \frac{dV}{dr} \tag{3-9}$$

此即为牛顿流体定律。式中，η 为液体的黏度，其单位为帕斯卡·秒（Pa·s）。

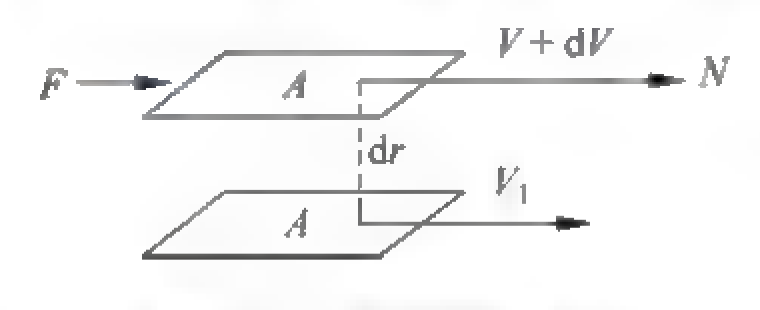


图 3-3　液体的层流

符合牛顿流体定律的液体称为牛顿型液体。高分子稀溶液在毛细管中的流动基本上属于牛顿型流动。

测定液体黏度的方法主要有三种：①液体在毛细管中的流出；②圆球在液体中的下落速度；③液体在同轴圆柱体间对转动的影响。在测定聚合物的特性黏度[η]时，以毛细管黏度计最为方便。

高分子溶液在均匀压力 P（即重力 ρgh）作用下，流过半径为 R、长度为 L 的均匀毛细管，根据牛顿黏度定律，可导出如下公式：

$$\eta = \frac{\pi g h R^4 \rho t}{8LV} \tag{3-10}$$

式中，g 为重力加速度；ρ 为流体的密度；V 为流出体积；t 为流出时间。

实际上，液体在毛细管内流动时，它所具有的位能，除了消耗于克服分子内摩擦阻力外，同时使液体本身获得了动能，使实际测得的液体黏度偏低。因此，必须对式(3-10)进行修正，将式(3-10)改写为动能改正后的形式：

$$\eta = \frac{\pi g h R^4 \rho t}{8LV} - \frac{m\rho v}{8\pi L t} \tag{3-11}$$

式中，m 为与毛细管两端液体流动有关的常数。

若令 $A=\frac{\pi g h R^4}{8LV}$，$B=\frac{mv}{8\pi L}$，则式(3-11)可简化为：

$$\frac{\eta}{\rho} = At - \frac{B}{t} \tag{3-12}$$

2. 聚合物溶液黏度的测定

实验证明许多聚合物溶液不是理想溶液，称为非牛顿流体，其流动规律不服从牛顿流体的流动定律。但对于一般柔性链聚合物，在切变速率较低且相对分子质量适中时，其稀溶液可以按牛顿流体处理。

测定聚合物溶液的黏度以用毛细管流出式的黏度计最方便，常用的有乌氏黏度计和奥氏黏度计两种，如图 3-4 所示。

乌氏黏度计在使用中更为普遍些。这是由于操作时，把液体自 A 管吸至 B 管时，C 管是关闭的。在液体自 B 管流下前，先开启 C 管，此时空气进入 D 球，毛细管的下端的液面下降，在毛细管内流下的液体形成一个气承悬液柱，液体出了毛细管下端就沿管壁流下。这样可以避免出口处产生湍流的可能。而且液柱高度与 A 管内液面的高低无关。因而流出时间与 A 管内试液的体积也无关，可以直接在黏度计内对溶液进行一系列的稀释。

使用奥氏黏度计则要求试样液体的体积必须每次都相同，操作过程中由于黏度计位置倾斜所导致的流出时间的误差也比乌氏黏度计要大。

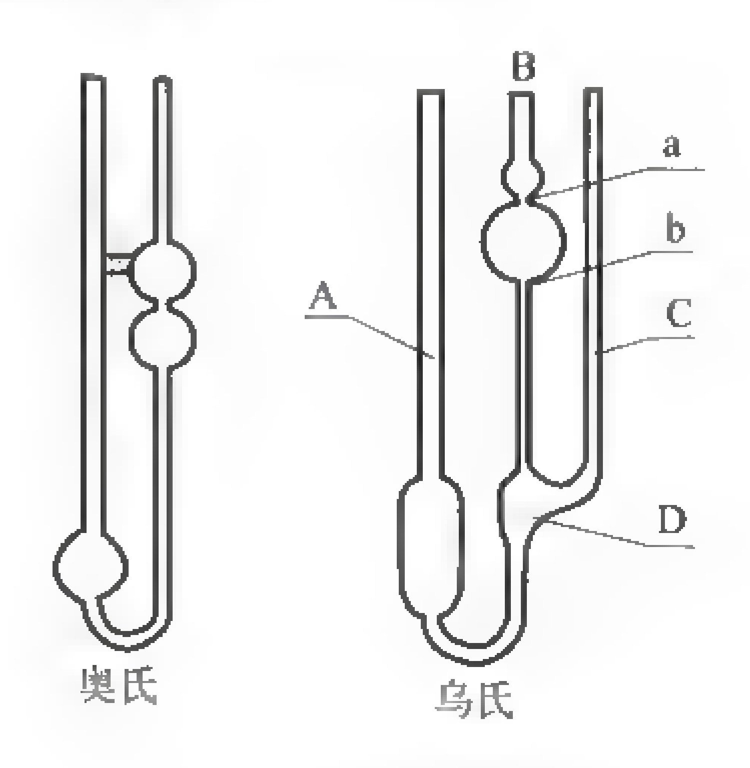


图 3-4 乌氏和奥氏黏度计

采用乌氏黏度计测定聚合物溶液的黏度时，常用到以下两个参数：

(1) 相对黏度

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} \tag{3-13}$$

(2) 增比黏度

$$\eta_{sp}=\frac{\eta-\eta_0}{\eta_0} \tag{3-14}$$

式中，η 为聚合物溶液的黏度；η_0 为纯溶剂的黏度。

将式(3-12)和式(3-13)合并，可得

$$\eta_r=\frac{\rho}{\rho_0}\cdot\frac{At-B/t}{At_0-B/t_0} \tag{3-15}$$

假定液体在毛细管中流动时是黏性流动，没有湍流，液体和管壁间没有滑动，及促使流动的力全部用以克服液体对流动的黏滞阻力。在实验中，如果仪器设计得当和溶剂选择合适，往往可以忽略动能改正的影响(一般选择纯溶剂流出时间大于 100s 的黏度计就可以略去流动时能量消耗的主要部分一动能消耗的影响)。式(3-15)可简化为

$$\eta_r=\frac{\rho}{\rho_0}\cdot\frac{At}{At_0}=\frac{\rho t}{\rho_0 t_0} \tag{3-16}$$

可以看出 A 是由黏度计所决定的常数，A 和液体的性质无关，在一定温度时，由于测定的溶液很稀(一般在 0.01g/mL 以下)，因此，可以看作 $\rho=\rho_0$，所以：

$$\eta_r=\frac{t}{t_0} \tag{3-17}$$

$$\eta_{sp}=\frac{t-t_0}{t_0} \tag{3-18}$$

式中，t 和 t_0 分别为聚合物溶液和纯溶剂的流出时间。

这样，只要在一定温度下测定纯溶剂和不同浓度的聚合物溶液流出的时间，就可算出各种浓度下的 η_r 和 η_{sp}。

黏度除与相对分子质量有关系外，对溶液浓度有很大依赖性。表达溶液黏度的浓度依赖性经验公式很多，最常用的有以下两个：

$$\frac{\eta_{sp}}{c}=[\eta]+k'[\eta]^2c \tag{3-19}$$

$$\frac{\ln\eta_r}{c}=[\eta]+\beta[\eta]^2c \tag{3-20}$$

式中，c 为聚合物溶液的浓度；k' 和 β 均为常数。

从式(3-19)和式(3-20)可以看出，如果用 η_{sp}/c 和 η_r/c 对 c 作图，并外推到 $c\to0$(无限稀释)，两条直线会在纵坐标上交于一点，其截距为聚合物的特性黏数 $[\eta]$。如图 3-5 所示，用公式表示为：

$$\lim_{c\to0}\frac{\eta_{sp}}{c}=\lim_{c\to0}\frac{\ln\eta_r}{c}=[\eta] \tag{3-21}$$

3. 聚合物溶液特性黏度与相对分子质量的关系

溶液体系确定之后，在一定温度下，聚合物溶液的特性黏度只与聚合物的相对分子质量有关。

$[\eta]$ 与 M 的关系常用下式表达：

$$[\eta]=KM^{\alpha} \tag{3-22}$$

式中 K，α 为常数，其值与聚合物、溶剂、温度有关，与相对分子质量范围也有一定关系，当上

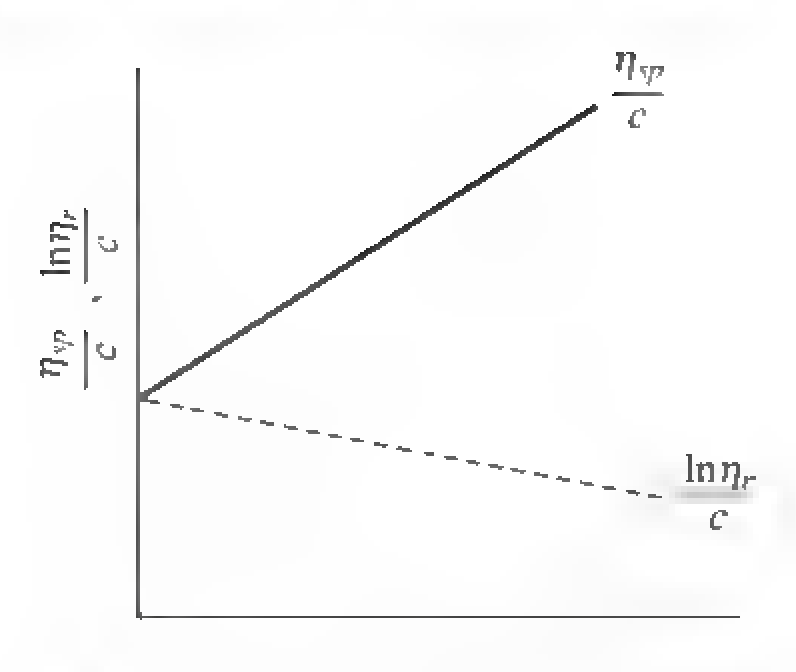


图 3-5 $\frac{\eta_{sp}}{c}$对 c 和$\frac{\ln\eta_r}{c}$对 c 关系图

述条件确定后，K 和 α 可以从手册中查到。聚乙烯醇在 30℃，用水作溶剂时，$K=4.28\times10^{-2}$，$\alpha=0.64$。由此可计算出聚合物的平均相对分子质量。

三、主要仪器和试剂

1. 仪器：恒温槽、乌氏黏度计、秒表、砂芯漏斗、25mL 容量瓶、5mL、10mL 移液管、精密温度计、烧杯、乳胶管等。

2. 试剂：聚乙烯醇。

四、实验步骤

1. 黏度计和玻璃仪器的洗涤

(1) 黏度计先用经砂芯漏斗滤过的水洗涤，洗去 B 管小球中的砂粒灰尘，把水甩干。

(2) 由 A 管倒入经过滤的新配制的洗液，灌满后用小烧杯盖住，防止尘粒落入。放置约 2h 后把洗液倒出，先用滤过的自来水冲洗，再用滤过的蒸馏水冲洗几次，倒挂干燥或放入烘箱烘干。

(3) 移液管、容量瓶也要用滤过的洗液和水洗净烘干备用。

(4) 对于放过聚合物溶液的黏度计和其他仪器，应先用溶剂浸泡，然后用水和洗液洗净。否则，有机物会将洗液中的 $K_2Cr_2O_3$ 还原，使洗液失效。聚合物也会被炭化，使仪器堵塞，不易洗净。在用洗液浸泡以前，仪器中的水应尽量弄干，否则，将冲稀洗液，会大大降低去污效果。

2. 恒温槽温度的调节

例如水在 20℃时其黏度为 1.0050cP，而在 30℃时，黏度为 0.8007cP，相差达 20%，所以液体的黏度必须在恒温下测定。温度的控制对实验的准确性有很大影响，要求准确到 ±0.5℃。为使恒温水槽能有效地控制温度，应尽量将搅拌器、加热器放在一起，而黏度计要放在较远的地方，这样温度波动对黏度计的影响较小。本次实验温度为 30℃，因此恒温槽温度应调节到(30±0.5)℃，待温度恒定即可开始测定聚合物溶液的黏度。

3. 聚合物溶液的配制

本实验采用聚乙烯醇-水体系，聚乙烯醇水溶液一般配制 0.5%浓度为宜。在分析天平上称取 240mg 左右的聚乙烯醇样品于小烧杯中，加入约 20mL 热水并不断搅拌使其溶解

(如不好溶解,可加微火并再加少许水),待样品溶解完全,转移至50mL容量瓶中,用水冲洗烧杯,并冲至刻度(注意应在恒温槽内冲至刻度)把配置好的溶液用干燥的玻璃砂漏斗过滤到50mL磨口锥形瓶中,放入恒温槽中恒温备用。

4. 流出时间的测定

将清洁、干燥的乌氏黏度计垂直放入恒温槽中,在C管上小心接上乳胶橡皮管,用干燥的移液管吸取10~15mL已配好的溶液从A管注入G球中(注意尽量不要将溶液沾在管壁上)。待溶液温度恒定后,封闭C管,用洗耳球沿B管将溶液吸至a线以上,打开C管,使溶液流下,用秒表测定流体液面流经a线和b线之间所需的时间t_0重复操作三次,时间误差应在±0.2s之内,取平均值记作t_1。

用5mL的移液管从A管加入5mL溶剂(纯溶剂是事先用玻璃砂漏斗过滤并经过在恒温槽内恒温的纯水),混合均匀后用同样方法测定该溶液流经a、b线之间所需时间,记作t_2。

按照上述方法,依次加入纯水5mL、5mL、5mL测定其流出时间,记作t_3、t_4、t_5(注意每次加入纯溶剂后一定要混匀,而且要等温度恒定后才能测定流出时间)。

最后倒出全部溶液,用滤过的纯水洗涤数遍,黏度计的毛细管要用水泵抽洗。洗净后加入15mL纯水,如上操作测定溶剂的流出时间,记作t_0。

五、数据处理

1. 填表

把测定结果填入表3-1。

表3-1 数据处理表

c	流出时间				η_r	$\ln\eta_r$	$\frac{\ln\eta_r}{c}$	η_{sp}	$\frac{\eta_{sp}}{c}$
	1	2	3	平均					
t_0									
$t_1(c_1)$									
$t_2(c_2)$									
$t_3(c_3)$									
$t_4(c_4)$									
$t_5(c_5)$									

2. 作图计算相对分子质量

以η_{sp}/c和$\ln\eta_r/c$分别对c作图,外推至$c=0$,所得截距为A,那么

$$[\eta]=\frac{A}{c_0} \tag{3-23}$$

式中,c_0为实际的起始浓度。

根据已知的K和α,按$[\eta]=KM^\alpha$式计算相对分子质量。

六、思考题

(1) 影响黏度法测定聚合物相对分子质量精确性的因素有哪些?

(2) 黏度计C管的作用是什么?

(3) 在$[\eta]=KM^\alpha$中的K和α值在什么条件下是常数?

实验十九　偏光显微镜法观察聚合物球晶形态

一、实验目的

1. 了解偏光显微镜的基本结构和原理。
2. 掌握偏光显微镜的使用方法和目镜分度尺的标定方法。
3. 用偏光显微镜观察球晶的形态，估算聚丙烯试样球晶的大小。

二、实验原理

球晶是高聚物结晶的一种最常见的特征形式。当结晶性的高聚物从熔体冷却结晶时，在不存在应力或流动的情况下，都倾向于生成球晶。

球晶的生长过程如图3-6所示。球晶的生长以晶核为中心，从初级晶核生长的片晶，在结晶缺陷点发生分叉，形成新的片晶，它们在生长时发生弯曲和扭转，并进一步分叉形成新的片晶，如此反复，最终形成以晶核为中心，三维向外发散的球形晶体。实验证实，球晶中分子链垂直球晶的半径方向。

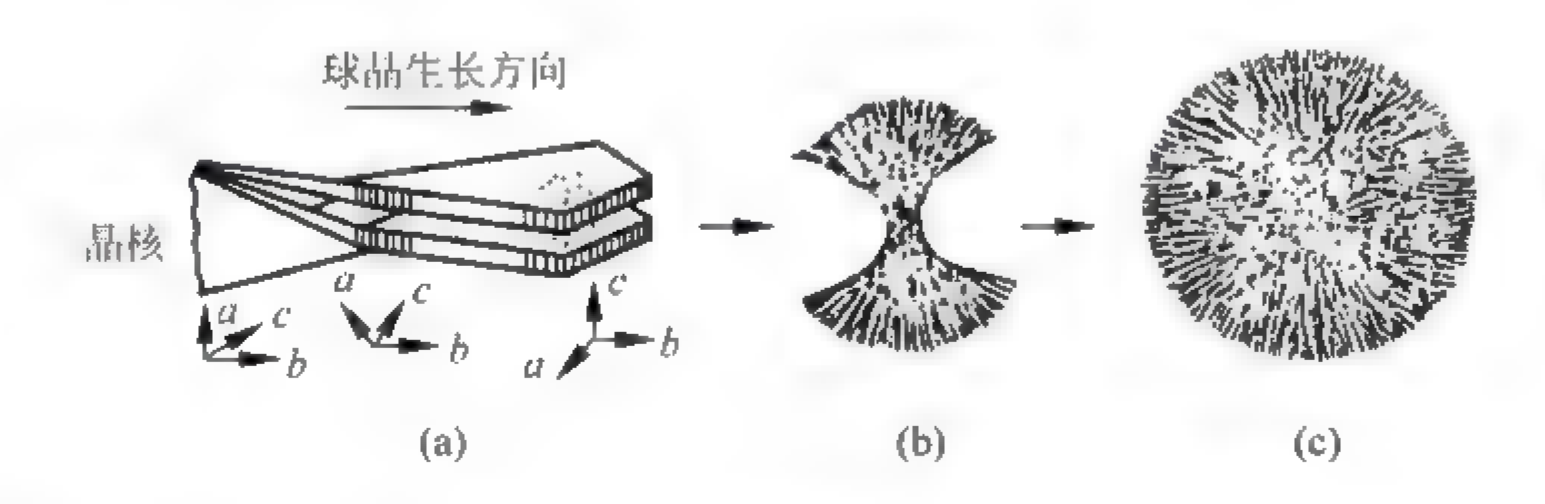


图 3-6　聚乙烯球晶生长的取向

(a) 晶片的排列与分子链的取向(其中 a、b、c 轴表示单位晶胞在各方向上的取向)；(b) 球晶生长；(c) 长成的球晶

用偏光显微镜观察球晶的结构是根据聚合物球晶具有双折射性和对称性。当一束光线进入各向同性的均匀介质中，光速不随传播方向而改变，因此各方向都具有相同的折射率。而对于各向异性的晶体来说，其光学性质是随方向而异的。当光线通过它时，就会分解为振动平面互相垂直的两束光，它们的传播速度除光轴外，一般是不相等的，于是就产生两条折射率不同的光线，这种现象称之为双折射。晶体的一切光学性质都是和双折射有关。

偏光显微镜是研究晶体形态的有效工具之一，许多重要的晶体光学研究都是在偏光镜的正交场下进行的，即起偏镜与检偏镜的振动平面相互垂直。在正交偏光镜间可以观察到球晶的形态、大小、数目及光性符号等。

当高聚物处于熔融状态时，呈现光学各向同性，入射光自起偏镜通过熔体时，只有一束与起偏镜振动方向相同的光波，故不能通过与起偏镜成90°的检偏镜，显微镜的视野为暗场。

高聚物自熔体冷却结晶后，成为光学各向异性体，当结晶体的振动方向与上下偏光镜振动方向不一致时，视野明亮，就可以观察到晶体，其原因由图3-7作简要说明。

图中 $P-P$ 代表起偏镜的振动方向，$A-A$ 代表检偏镜的振动方向，$N-N$，$M-M$ 是晶体内某一切面内的两个振动方向。

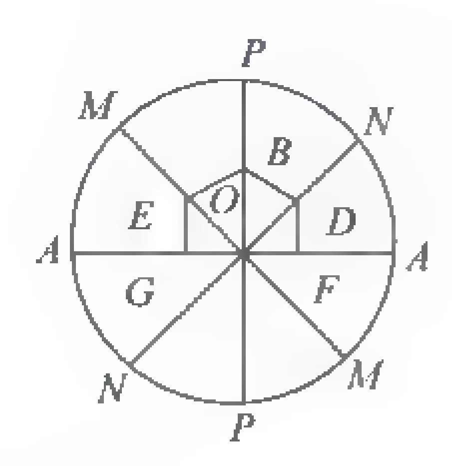


图 3-7　球晶黑十字消光原理图

由图 3-7 可知，晶体切面内的振动方向与偏光镜的振动方向不一致，设 N 振动方向与偏光镜振动方向 $P-P$ 的夹角为 α。光先进入起偏镜，自起偏镜透出的平面偏光的振幅为 OB，光继续射至晶片上，由于切片内两振动方向不与 $P-P$ 方向一致，因此要分解到晶体的两振动面中，分至 N 方向上光的振幅为 OD，分至 M 方向上光的振幅为 OE。自晶片透出的两平面偏光继续射至检偏镜上，由于检偏镜的振动方向与晶体切面内振动方向也不一致，故每一平面偏光都要一分为二，即 OD 振幅的光分解为 OF 与 DF 振幅的光，OE 振幅的光分解为 EG 和 OG 振幅的光。振幅为 DF 和 EG 的光由于它们的振动方向垂直于检偏镜的振动面，因而不能透过，而振幅为 OG 和 OF 的光，它们均在检偏镜的振动面，因而能透过。两光波在同一平面内振动，必然要发生干涉，它们的合成波为：

$$Y = OF - OG = OD\sin\alpha - OE\cos\alpha \tag{3-24}$$

$$OD = OB\cos\alpha, \quad OB = A\sin\omega t$$

又因晶片内 N 和 M 方向振动的两光波的速度不相等，折射率也不同，其位相差设为 δ，则：

$$OD = OB\cos\alpha = A\sin\omega t\cos\alpha \tag{3-25}$$

$$OE = OB\sin\alpha = A\sin(\omega t - \delta)\sin\alpha \tag{3-26}$$

将式(3-25)和式(3-26)代入式(3-24)，经整理得：

$$Y = A\sin 2\alpha \cdot \sin\frac{\delta}{2}\cos\left(\omega t - \frac{\delta}{2}\right) \tag{3-27}$$

因为合成光的强度与合成光振幅的平方成正比，故由式(3-27)可得出：

$$I = A^2\sin^2 2\alpha \cdot \sin^2\frac{\delta}{2} \tag{3-28}$$

式中，A 为入射光的振幅，α 是晶片内振动方向与起偏镜方向的夹角，转动载物台可以改变 α。当 $\alpha = \pi/4, 3\pi/4, 5\pi/4, 7\pi/4, \cdots$ 时，光的强度最大，视野最亮。如果晶体切面内的两振动方向与上下偏光镜的振动方向呈 45°，即 $\alpha = 45°$，此时晶体的亮度最大，当 $\alpha = 0, \pi/2, \alpha = \pi, 3\pi/2, \cdots$ 时，$I = 0$，视野全黑，如果晶体切面内的振动方向与起偏镜（或检偏镜）的振动方向平行时，即 $\alpha = 0$，则晶体全黑，当晶体的轴和起偏镜的振动方向一致时，也出现全黑现象。

在正交偏光镜下，晶体切面上的光的振动方向与 $A-A$，$P-P$ 平行或近于平行，将产生消光或近于消光，固形成分别平行于 $A-A$，$P-P$ 的两个黑带（消光影），它们互相正交而构成黑十字，即 Maltese 干涉图。如图 3-8 和图 3-9 所示。

用偏光显微镜观察聚合物球晶，在一定条件下，球晶呈现出更加复杂的环状图案，即在

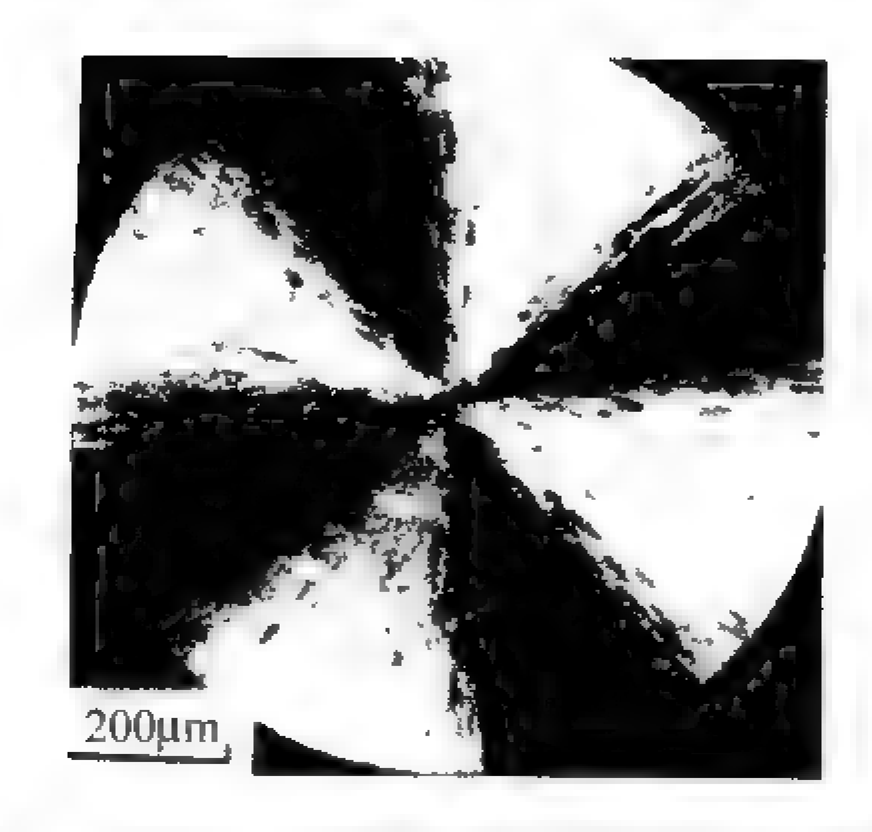


图 3-8　全同立构聚苯乙烯球晶的偏光显微镜照片

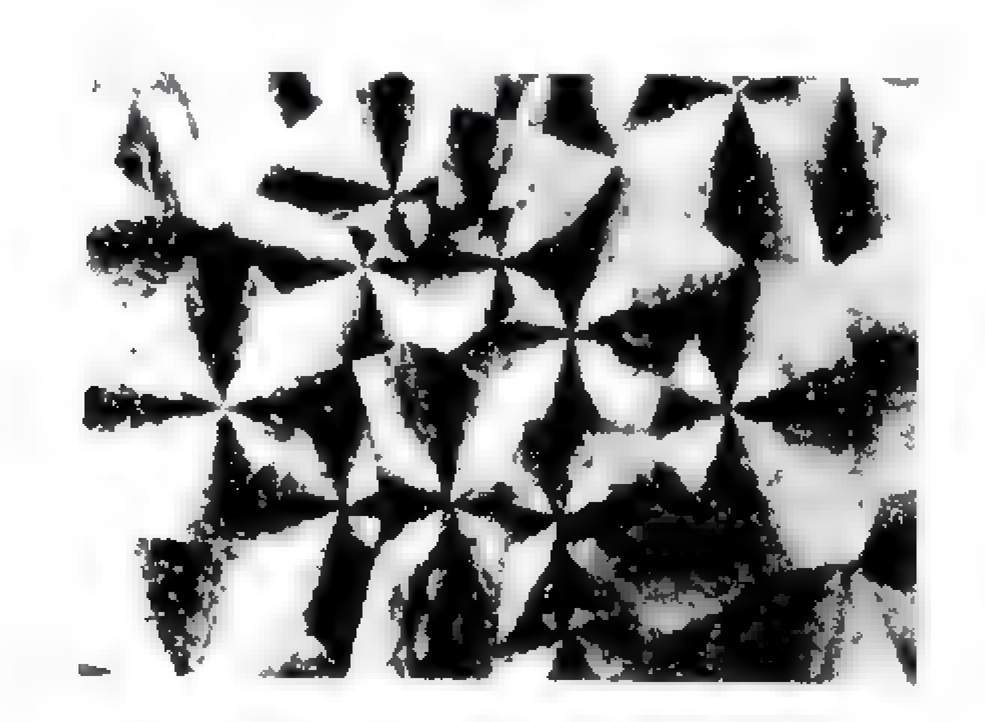


图 3-9　聚乙烯球晶的偏光显微镜照片

特征的黑十字消光图像上还重叠着明暗相间的消光同心圆环。这可能是晶片周期性扭转产生的，如图 3-10 所示。

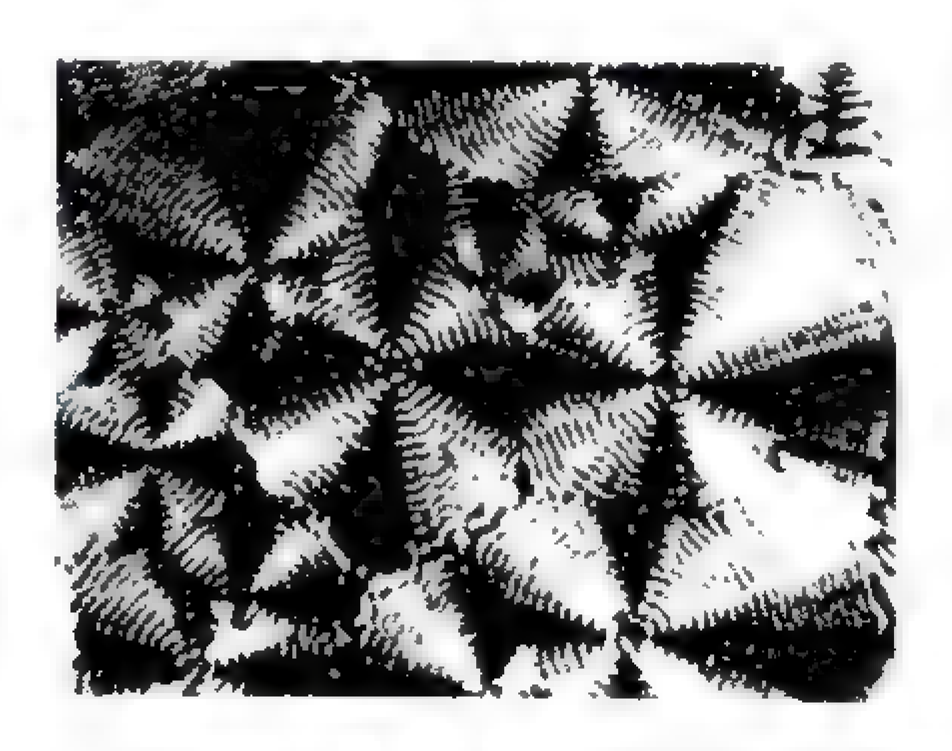


图 3-10　带消光同心圆环的聚乙烯球晶偏光显微镜照片

三、主要仪器和试剂

1. 仪器：偏光显微镜（图 3-11）、熔融装置、结晶装置、镊子、载玻片、盖玻片。
2. 试剂：聚丙烯。

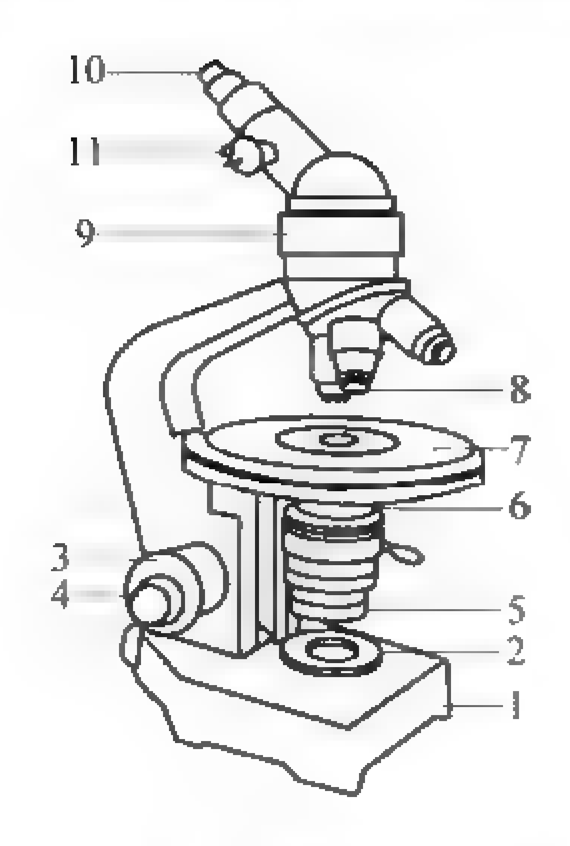


图 3-11 偏光显微镜

1—仪器底座；2—视场光栅(内照明灯泡)；3—粗动调焦手轮；4—微动调焦手轮；5—起偏器；6—聚光镜；7—旋转工作台(载物台)；8—物镜；9—检偏器；10—目镜；11—勃氏镜调节手轮

四、实验步骤

(1) 将一载玻片放在260℃的电炉上，在盖玻片上放一小粒聚丙烯样品，待样品熔融，盖上另一盖玻片，压成薄膜。再熔融1min，迅速转移至120℃的结晶炉内结晶1h待用。

(2) 选择合适放大倍数的目镜和物镜，目镜需带有分度尺，把载物台显微尺放在载物台上，调节焦距至显微尺清晰可见，调节载物台使目镜分度尺与显微尺基线重合。显微尺长1.00mm，等分为100格，观察显微尺1mm占分度尺几十格，即可知分度尺1格为多少毫米。

(3) 将制备好的样品放在载物台上，在正交偏振条件下观察球晶形态，读出相邻两球晶中心连线在分度尺上所占的格数，将格数乘以mm/格(已经过显微尺标定)即可估算出球晶直径。

五、数据处理

(1) 画出用偏光显微镜所观察到的球晶形态示意图。

(2) 计算球晶直径。

六、思考题

(1) 结晶度对球晶尺寸有何影响？

(2) 用偏光显微镜观察聚合物球晶形态的原理是什么？

实验二十 端基分析法测定聚合物的相对分子质量

端基分析法是测定聚合物相对分子质量的一种化学方法。凡聚合物的化学结构明确、每个高分子链的末端具有可供化学分析的基团，原则上均可用此法测其相对分子质量。

般的缩聚物(例如聚酰胺、聚酯等)是由具有可反应基团的单体缩合而成,每个高分子链的末端仍有反应性基团,而且缩聚物相对分子质量通常不是很大,因此端基分析法应用很广泛。对于线形聚合物而言,样品相对分子质量越大,单位质量中所含的可供分析的端基越少,分析误差也就越大,因此端基分析法适合于相对分子质量较小的聚合物,可测定的相对分子质量上限在 $1\times10^2\sim2\times10^4$ 左右。

端基分析的目的除了测定相对分子质量以外,如果与其他的相对分子质量测定方法相配合,还可用于判断高分子的化学结构,如支化等,由此也可对聚合机理进行分析。

一、实验目的

1. 掌握用端基分析法测定聚合物相对分子质量的原理和方法。
2. 用端基分析法测定聚酯样品的相对分子质量。

二、实验原理

设在质量为 m 的样品中含有分子链的摩尔数为 N,被分析的基团的摩尔数为 N_t,每根高分子链含有可被分析的基团数为 n,则样品的相对分子质量为:

$$\overline{M}_n = \frac{m}{N} = \frac{m}{N_t/n} = \frac{mn}{N_t} \tag{3-29}$$

以本实验测定的线形聚酯的样品为例,它是由二元酸和二元醇缩合而成的,每根大分子链的一端为羟基,另一端为羧基。因此可以通过测定一定质量的聚酯样品中的羧基或羟基的数目而求得其相对分子质量。羧基的测定可采用酸碱滴定法进行,而羟基的测定可采用乙酰化的方法,即加入过量的乙酸酐使大分子链末端的羟基转变为乙酰基:

$$\sim\!\sim CH_2OH + CH_3\underset{\underset{O}{\|}}{C}O\underset{\underset{O}{\|}}{C}CH_3 \longrightarrow \sim\!\sim CH_2O\underset{\underset{O}{\|}}{C}CH_3 + CH_3COOH$$

然后使剩余的乙酸酐水解变为乙酸,用标准 NaOH 溶液滴定可求得过剩的乙酸酐。从乙酸酐消耗量即可计算出样品中所含羟基的数目。

在测定聚酯的相对分子质量时,一般首先根据羧基和羟基的数目分别计算出聚合物的相对分子质量,然后取其平均值。在某些特殊情况下,如果测得的两种基团的数量相差甚远,则应对其原因进行分析。

由于聚酯分子链中间部位不存在羧基或羟基,$n=1$,故式(3-29)可写为:

$$\bar{M}_n = \frac{m}{N_t} \tag{3-30}$$

用羧酸计算相对分子质量时:

$$M_n = \frac{m\times1000}{c_{NaOH}(V_0 - V_f)} \tag{3-31}$$

式中,c_{NaOH} 为 NaOH 的当量浓度;V_0 为滴定时的起始读数;V_f 为滴定终点时的读数。

用羟基计算相对分子质量时:

$$M_n = \frac{m\times1000}{N'_t \quad c_{NaOH}(V_0 - V_f)} \tag{3-32}$$

式中，N_t'为所加的乙酸酐摩尔数；c_{NaOH}为滴定过剩乙酸酐所用的氢氧化钠的摩尔浓度；V_0和V_f意义同上。

由以上原理可知，有些基团可以采用最简单的酸碱滴定进行分析，如聚酯的羧基、聚酰胺的羧基和氨基；而有些不能直接分析的基团也可以通过转化变为可分析基团，但转化过程必须明确和完全，同时由于像缩聚类聚合物往往容易分解，因此转化时应注意不使聚合物降解。对于大多数的烯类加聚物一般相对分子质量较大且无可供分析基团，而不能采用端基分析法测定其相对分子质量，但在特殊需要时也可以通过在聚合过程中采用带有特殊基团的引发剂、终止剂、链转移剂等而在聚合物中引入可分析基团甚至同位素等。

采用端基分析法测定相对分子质量时，首先必须对样品进行纯化，除去杂质、单体及不带可分析基团的环状物。由于聚合过程往往要加入各种助剂，有时会给提纯带来困难，这也是端基分析法的主要缺点。因此最好能了解杂质类型，以便选择提纯方法。对于端基数量与类型除了根据聚合机制确定以外，还需注意在生产过程中是否为了某种目的(如提高抗老化性)而已对端基封闭或转化处理。另外在进行滴定时采用的溶剂应既能溶解聚合物又能溶解滴定试剂。端基分析的方法除了可以灵活应用各种传统化学分析方法以外也可采用电导滴定、电位滴定及红外光谱、元素分析等仪器分析方法。端基分析法测得的是数均相对分子质量。

三、主要仪器和试剂

1. 仪器：分析天平、磨口锥形瓶、移液管、滴定装置、回流冷凝管、电炉。

2. 试剂：待测聚酯、二氯甲烷、NaOH 溶液、乙酸酐吡啶(体积比 1∶10)、苯、酚酞、乙醇等。

四、实验步骤

1. 羧基的测定

用分析天平准确称取 0.5g 样品，置于 250mL 磨口锥形瓶内，加入 10mL 二氯甲烷，摇动，溶解后加入酚酞指示剂，用 0.1moL/LNaOH 乙醇溶液滴定至终点。由于大分子链端羧基的反应性低于低分子物，因此在滴定羧基时需要等 5min 后如果红色不消失才算滴定到终点。但等待时间过长时空气中的 CO_2 也会与 NaOH 起作用而使酚酞褪色。

2. 羟基的测定

准确称取 1g 聚酯，置于 250mL 干燥的锥形瓶内，用移液管加入 10mL 预先配制好的乙酸酐吡啶溶液(又称乙酰化试剂)。在锥形瓶上装好回流冷凝管，然后进行加热并不断摇动。反应时间约 1h。然后由冷凝管上口加入 10mL 苯(为了便于观察终点)和 10mL 去离子水，待完全冷却后以酚酞做指示剂，用标准 0.5mol/LNaOH 乙醇溶液滴定至终点。同时作空白实验。

五、数据处理

根据羧基与羟基的量分别按式(3 31)和式(3 32)计算平均相对分子质量，然后计算其平均值，如两者相差较大需分析其原因。

六、思考题

(1) 测定羧基时为什么采用 NaOH 的醇溶液而不使用水溶液?
(2) 在乙酰化试剂中,吡啶的作用是什么?

实验二十一 凝胶渗透色谱

聚合物的相对分子质量具有多分散性,即聚合物的相对分子质量存在分布问题。不同的聚合方法、聚合工艺会使聚合物具有不同的相对分子质量和相对分子质量分布。相对分子质量与聚合物的性能有十分密切的关系,而相对分子质量分布的影响也不可忽视。当今高分子材料已向高性能化发展,类似相对分子质量分布等高一层次的高分子结构的问题,越来越引起人们的重视。

一、目的要求

1. 了解凝胶渗透色谱的原理。
2. 了解凝胶渗透色谱的仪器构造和凝胶渗透色谱的实验技术。
3. 测定聚苯乙烯样品的相对分子质量分布。

二、实验原理

凝胶渗透色谱(Gel Permeation Chromatography,GPC)也称为体积排除色谱(Size Exclusion Chromatography,SEC),是一种液体(液相)色谱。和各种类型的色谱一样,GPC/SEC 的作用也是分离,其分离对象是同一聚合物中不同相对分子质量的高分子组分。当样品中不同相对分子质量的各组分的相对分子质量和含量被确定后,就可得到聚合物的相对分子质量分布,然后可以很方便地对相对分子质量进行统计,得到各种平均值。

一般认为,GPC/SEC 是根据溶质体积的大小,在色谱中由于体积排除效应即渗透能力的差异进行分离。高分子在溶液中的体积决定于相对分子质量、高分子链的柔顺性、支化、溶剂和温度,当高分子链的结构、溶剂和温度确定后,高分子的体积主要依赖于相对分子质量。

凝胶渗透色谱的固定相是多孔性微球,可由交联度很高的聚苯乙烯、聚丙烯酰胺、葡萄糖和琼脂糖的凝胶以及多孔硅胶、多孔玻璃等来制备。色谱的淋洗液是聚合物的溶剂。当聚合物溶液进入色谱后,溶质高分子向固定相的微孔中渗透。由于微孔尺寸与高分子的体积相当,高分子的渗透概率取决于高分子的体积,体积越小渗透概率越大,随着淋洗液流动,它在色谱中走过的路程就越长,用色谱术语就是淋洗体积或保留体积增大。反之,高分子体积增大,淋洗体积减小,因而达到依高分子体积进行分离的目的。基于这种分离机理,GPC/SEC 的淋洗体积是有极限的。当高分子体积增大到已完全不能向微孔渗透时,淋洗体积趋于最小值,为固定相微球在色谱中的粒间体积。反之,当高分子体积减小到对微孔的渗透概率达到最大时,淋洗体积趋于最大值,为固定相微孔的总体积与粒间体积之和,因此只有高分子的体积居于两者之间,色谱才会有良好的分离作用。对一般色谱分辨率和分离效率的

评定指标，在凝胶色谱中也沿用。

图 3-12 是 GPC/SEC 的构造示意图，淋洗液通过输液泵成为流速恒定的流动相，进入紧密装填多孔性微球的色谱柱，中间经过一个可将样品送往体系的进样装置。聚合物样品进样后，淋洗液带动溶液样品进入色谱柱并开始分离，随着淋洗液的不断淡提，被分离的高分子组分陆续从色谱柱中淋出。浓度检测器不断检测淋洗液中高分子组分的浓度响应，数据被记录，最后得到一张完整的 GPC/SEC 淋洗曲线。如图 3-13 所示。

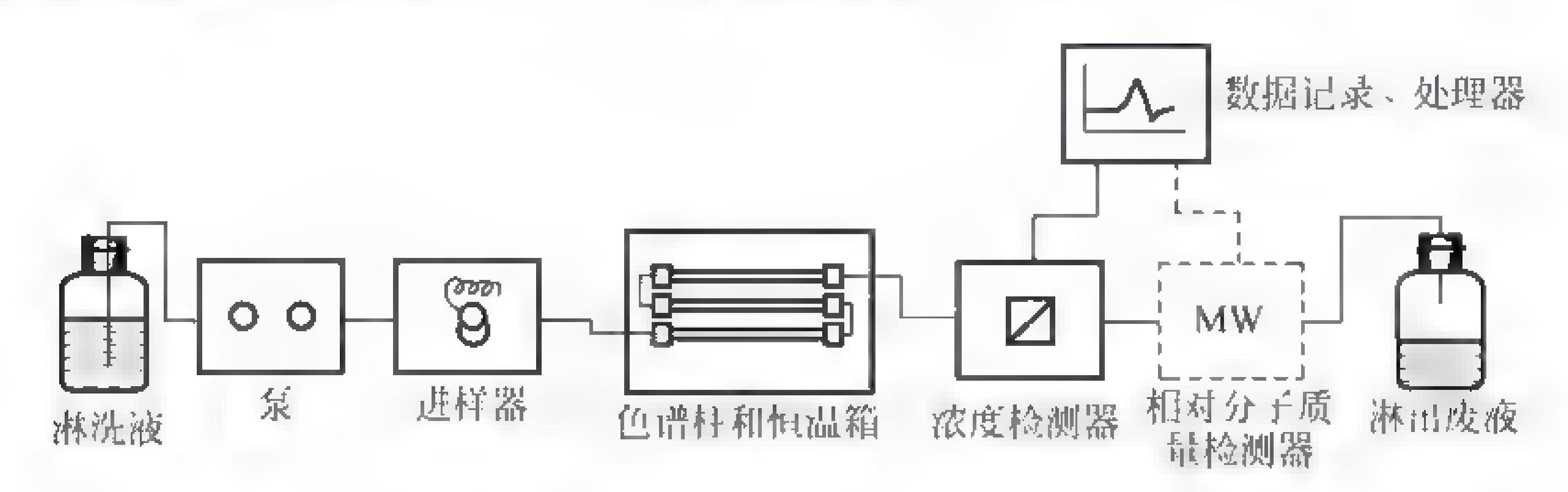


图 3-12　GPC/SEC 的构造

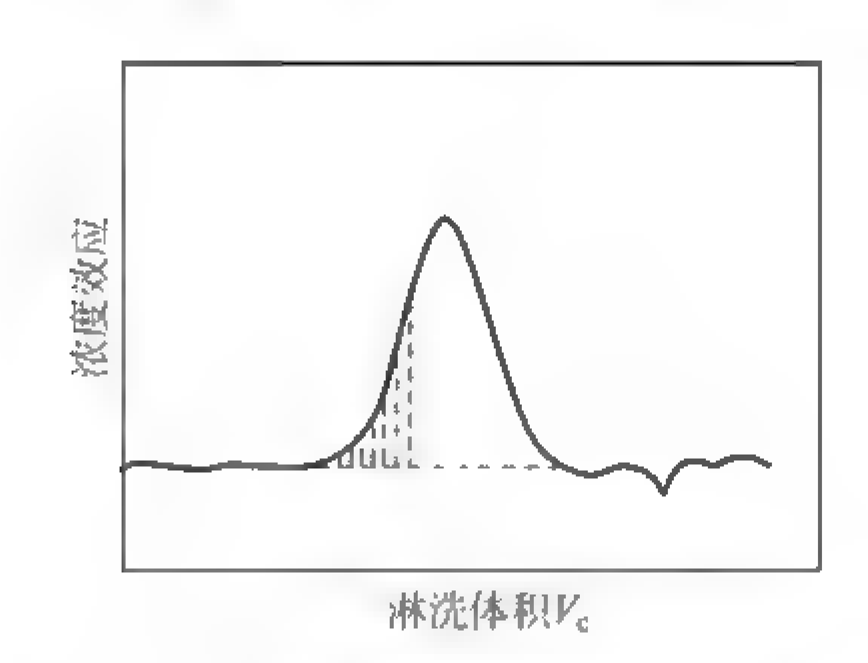


图 3-13　GPC/SEC 淋洗曲线和"切割法"示意图

淋洗曲线表示 GPC/SEC 对聚合物样品依高分子体积进行分离的结果，并不是相对分子质量分布曲线。实验证明淋洗体积和聚合物相对分子质量有如下关系：

$$\ln M = A - BV_e \quad 或 \quad \lg M = A' - B'V_e \tag{3-33}$$

式中，M 为高分子组分的相对分子质量；A、B(或 A'、B')与高分子链结构、支化以及溶剂温度等影响高分子在溶液中体积的因素有关，也与色谱的固定相、体积和操作条件等仪器因素有关，因此式(3-33)称为 GPC/SEC 的标定(校正)关系。式(3-33)的适用性还限制在色谱固定相渗透极限以内，也就是说相对分子质量过高或太低都会使标定关系偏离线性。一般需要用一组已知相对分子质量的窄分布的聚合物标准样品对仪器进行标定，得到在指定实验条件，适用于结构和标样相同的聚合物的标定关系。

三、主要仪器和试剂

1. 仪器：组合式 GPC/SEC 仪(美国 Waters 公司)，电子天平，微孔过滤器，配样瓶，注射针筒等。

2. 试剂：四氢呋喃(AR)淋洗液，聚苯乙烯被测样品，窄相对分子质量分布的聚苯乙烯标准样品。

四、实验步骤

1. 样品配制

选取10个不同相对分子质量的标样，按相对分子质量顺序1，3，5，7，9和2，4，6，8，10分为两组，每组标样分别称取约2mg混在一个配样瓶中，用针筒注入约2mL溶剂，溶解后用装有0.45μm孔径的微孔滤膜的过滤器过滤。

在配样瓶中称取约4mg被测样品，注入约2mL溶剂，溶解后过滤。

2. GPC/SEC的标定

待仪器基线稳定后，用进样针筒先后将两个混合标样进样，进样量为100μL，等待色谱淋洗，最后得到完整的淋洗曲线。从两张淋洗曲线确定共10个标样的淋洗体积。

作$\lg M$-V_e图，得GPC/SEC标定关系。

3. 仪器观摩

了解GPC/SEC仪各组成部分的作用和大致结构，了解实验操作要点。设定淋洗液流速为1.0mL/min、柱温和检测温度为30℃。了解数据处理系统的工作过程，但本实验将数据处理系统仅用作记录仪，数据处理由人工完成，以便加深对相对分子质量分布的概念和GPC/SEC的认识。

4. 样品测定

将样品溶液进样，得到淋洗曲线后，确定基线，用"切割法"进行数据处理，切割块数应在20以上。

五、数据处理

GPC/SEC的数据处理，一般采用"割条法"。在谱图中确定基线后，基线和淋洗曲线所包围的面积是被分离后的整个聚合物，以横坐标对这块面积等距离切割。切割的含义是把聚合物样品看成由若干个具有不同淋洗体积的高分子组分所组成，每个割条的归一化面积（面积分数）是高分子组分的含量，割条的淋洗体积通过标定关系可确定组分的相对分子质量，所有割条的归一化面积和相应的相对分子质量列表或作图，得到完整的聚合物样品的相对分子质量分布结果。因为切割是等距离的，所以用割条的归一化高度就可以表示组分的含量。切割密度会影响结果的精度，当然越高越好，但是一般认为，一个聚合物样品切割成20条以上，对相对分子质量分布描述的误差已经小于GPC/SEC方法本身的误差。当用计算机记录、处理数据时，可设定切割成近百条。用相对分子质量分布数据，很容易计算各种平均相对分子质量，如M_n和M_w。

$$M_n = \frac{1}{\sum_{i=1}^{n} \frac{W_i}{M_i}} = \frac{\sum_i H_i}{\sum_i \frac{H_i}{M_i}} \tag{3-34}$$

$$M_w = \sum_{i=1}^{n} W_i M_i = \frac{\sum_i H_i M_i}{\sum_i H_i} \tag{3-35}$$

式中，H_i是割条的高度。

根据式(3 34)和式(3 35)计算出样品的数均相对分子质量和重均相对分子质量，并计算多分散系数 d。

实验数据记录

(1) 实验条件。

标样	淋洗液	色谱柱	柱温	溶液浓度	进样量	流速

(2) 标准样品数据记录。

序号	相对分子质量(M)	淋出体积(V_e)	序号	相对分子质量(M)	淋出体积(V_e)
1			6		
2			7		
3			8		
4			9		
5			10		

(3) 绘制标准曲线。

(4) 淋洗曲线分割及计算。

割条序号	V_{ei}	H_i	M_i	H_iM_i	$\frac{H_i}{M_i}$
1					
2					
3					
⋮					
$\sum$	—		—		

(5) 计算出样品的数均相对分子质量和重均相对分子质量，并计算多分散系数 d。

六、思考题

(1) 在用 GPC 测定聚合物相对分子质量时，为什么要用标准样品进行校正？

(2) 为什么在凝胶色谱实验中，样品的浓度不必准确配制？

实验二十二　聚合物溶液黏度的测定

一、实验目的

1. 了解旋转黏度计的构造。
2. 了解流体黏度的测定原理。
3. 掌握流体黏度的测定方法。

二、实验原理

同轴圆筒黏度计又称 Epprecht 黏度计，是测量低黏度流体黏度的一种基本仪器。其原理示意图如图 3-14 所示。

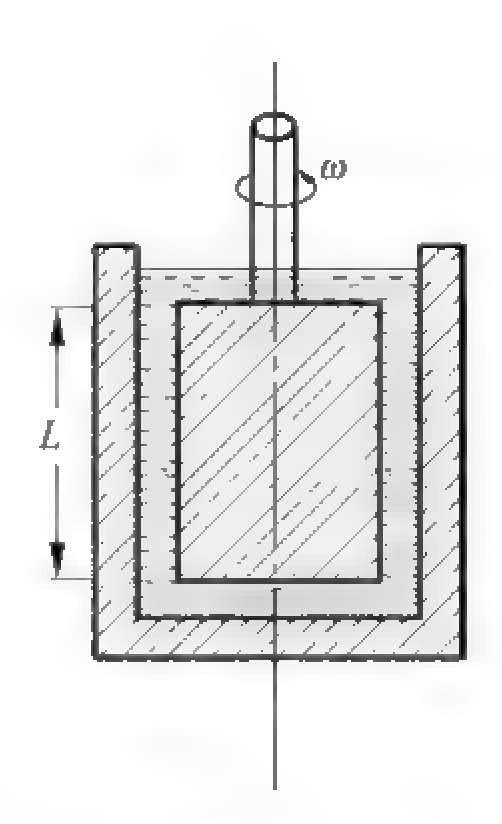


图 3-14 旋转黏度计的简单示意图

仪器的主要部分由一个圆筒形的容器（外筒）和一个圆筒形的转子（内筒）组成，待测液体装入圆筒形的容器内，半径为 R_1 的内筒由弹簧钢丝悬挂，并以角速度 ω 匀速旋转，如果内筒浸入待测液体部分的深度为 L，则待测液体的黏度可用式(3-36)计算：

$$\eta = \frac{M}{4\pi L\omega}\left(\frac{1}{R_1^2} - \frac{1}{R_2^2}\right) \tag{3-36}$$

式中，R_1，R_2 分别为内筒的外径及外筒的内径；M 为内筒受到液体的黏滞阻力而产生的扭矩。这样，通过内筒角速度和扭矩的测定，就可以通过黏度计的几何尺寸计算出液体的黏度。

三、主要仪器和试剂

1. 仪器：NDJ-79 旋转式黏度计，仪器的主要构造和配件如图 3-15 所示。

仪器共有两组测量器，每组包括一个测定容器（3 或 7）和几个测定转子（9 所示系列）配合。测定时可根据被测液体的大致黏度范围选择适当的测定容器及转子；为取得较高的测试精度，读数最好大于 30 分度而不得小于 20 分度，否则，应该变换转子或测试容器。

指针(5)指示之读数乘以转子系数即为测得的黏度（单位为 mPa·s），即：

$$\eta = K \cdot \alpha \tag{3-37}$$

式中，η 为待测液体的黏度；K 为系数；α 为指针指示的读数（偏转角度）。

第一测定组用以测定较高黏度的液体，配有三个标准转子（呈圆筒状，各自的因子为 1，10 和 100），当黏度大于 10 000mPa·s 时，可配用减速器，以测得更高的黏度。1∶10 的减速器，转子转速为 75r/min，1∶100 的减速器为 7.5r/min，最大量程分别为 100 000mPa·s 和 1 000 000mPa·s。

第二测定组用来测量低黏度液体，量程为 1～50mPa·s，共有四个转子（呈圆筒形），供测定各种黏度时选用，四个转子各自的因子为 0.1，0.2，0.4，0.5。

2．试剂：蒸馏水，浓度分别为1%、5%、10%（质量分数）的聚乙烯醇水溶液。



图3-15 NDJ-79型旋转式黏度计的构造及配件

1 温度计支架；2 温度计；3 第Ⅲ组测量容器；4 调零螺钉；5 主机；6 避震器拖架；7 第Ⅱ组测量容器；8—托架；9—转子 Ⅱ组转子：1、10、100，Ⅲ组转子：01、02、04、05；10—电源开关；11—变速器：1：10→1：100；12—测定器螺母

四、实验步骤

1．仪器调试

（1）松开滚花螺栓，将黄色避震器脱架（6）取下。

（2）松开测定器螺母，将测定器Ⅱ（7）从托架取下。

（3）接通电源：工作电压为（220±22）V，50Hz。

（4）连轴器安装：连轴器是一左旋滚花带钩的螺母，固定于电机同轴的端部。拆装时用专用插杆插入胶木圆盘上的小孔卡住电机轴（使用减速器时测定组则配有短小钩，用于转子悬挂）。

（5）零点调整：开启电机，使其空转，反复调节调零螺钉，使指针指到零点。

2．实验

1）蒸馏水黏度的测定

将蒸馏水缓缓地注入第Ⅲ测试容器中，使液面与测试容器锥形面下部边缘齐平，将转子全部浸入液体，测试容器放在仪器的托架上，同时把转子悬挂在仪器的连轴器上，此时转子应全部浸没于液体中，开启电机，转子旋转可能伴有晃动，此时可前后左右移动托架上的测试容器，使与转子同心从而使指针稳定即可读数。

2）1%聚乙烯醇溶液黏度的测定

将1%的聚乙烯醇溶液缓缓注入第Ⅱ测试容器中，按上述步骤读出指针读数。

3）5%聚乙烯醇溶液黏度的测定

将1：10的减速器安装在电机轴上，按上述步骤读出指针读数。

4）10%聚乙烯醇溶液黏度的测定

将1：100的减速器安装在电机轴上，按上述步骤读出指针读数。

五、数据处理

根据记录的指针读数，乘以相应的转子系数，计算出蒸馏水和聚乙烯醇溶液的黏度，当使用减速器时，还应该乘以减速器的减速倍率。

六、思考题

(1) 为什么聚合物溶液的黏度要远远大于相应溶剂的黏度？
(2) 溶液的浓度如何影响溶液的黏度？
(3) 旋转黏度计适合测定什么流体的黏度，为什么？

实验二十三 黏度法测定稀溶液中高分子线团的尺寸

在稀溶液中高分子链的尺寸是一个非常重要的参数，它与溶液的黏度、扩散速度以及GPC测定相对分子质量分布时的淋洗体积有直接的联系。溶液中高分子链的尺寸不仅与高分子的相对分子质量有关，还由高分子与溶剂间的相互作用所决定，与溶剂性质和测定温度等热力学性质有密切的联系。通过测定溶液中的特性黏度可以求得高分子链的均方末端$\overline{h^2}$，了解$\overline{h^2}$与相对分子质量及溶剂性质的关系，同时考察特性黏度与分子链扩张之间的关系。因此，测定高分子线团的尺寸也是研究溶液热力学性质的有效手段。测定线团尺寸较直接的方法是采用光散射法，但所需设备昂贵。黏度法由于所用仪器简单、操作方便而被广泛地应用。

一、目的要求

1. 掌握采用黏度法测定高分子线团均方末端距的原理与方法。
2. 观察相对分子质量与线团尺寸的关系，以及溶剂性质对分子尺寸的影响，更好地了解GPC普适校正曲线的理论根据。

二、实验原理

1. 均方末端距与无扰尺寸

以n根长度为l的碳-碳σ单键结合而成的高分子链为例。

1) 自由结合链

所谓自由结合链是假定分子是由足够多的不占有体积的化学键自由结合而成，内旋转时没有键角的限制和位垒的障碍，其中每个键在任何方向的概率都相等。其是键长l固定，键角θ不固定，内旋转自由的理想化的模型。其均方末端距为：

$$h_{f,j}^2 = nl^2 \tag{3-38}$$

2) 自由旋转链

自由旋转链是指分子中每一个键都可以在键角所允许的方向自由转动，而不考虑空间位阻对转动的影响。其是键长l固定，键角θ固定，单键内旋转自由的长链分子模型。其均

方末端距为：

$$h_{f,r}^2 = nl^2 \frac{1-\cos\theta}{1+\cos\theta} \tag{3-39}$$

3）实际高分子链

对于实际高分子链单键的内旋转是受阻的，内旋转的位能函数不等于常数，其值与内旋转角度 φ 有关，实际上对于内旋转有空间位阻的链来说。则其均方末端距为：

$$\overline{h_{f,r}^2} = nl^2 \frac{1+\cos\theta}{1-\cos\theta} \cdot \frac{1+\cos\varphi}{1-\cos\varphi} \tag{3-40}$$

溶液中聚合物的分子尺寸大小不仅与其本身的结构有关，还与溶剂的性质、溶液的浓度及实验条件等多种因素有关。

聚合物溶解在良溶剂中，高分子链在溶液中扩张，分子链的末端距增大，而在不良溶剂中则卷曲而使末端距减小。在一定的温度下选择适当的溶剂，或在一定的溶剂中选择适当的温度，可使聚合物分子卷曲而达到析出的临界状态，此时的聚合物溶液称为 θ 溶液，此时的温度称为 θ 温度（又称 Flory 温度），该溶剂即为该温度下该聚合物的 θ 溶剂。在此 θ 条件下，高分子链段间由于溶剂化及已占空间所表现的斥力恰恰与链段间相互吸引力平衡，使高分子链的形态相似于既不受溶剂化作用的干扰，也不受高分子间相互作用的干扰，就像单个高分子处于无干扰状态，把这种高分子链称为"无干扰"高分子链。"无干扰"高分子链的均方末端距用 $\overline{h_0^2}$ 表示。

对于一个柔性链，可以把式(3-40)简写成：

$$\overline{h_0^2} = n\beta^2 \tag{3-41}$$

式中，β 为表观键长。考虑了各种影响因素，其对于一个给定的聚合物是一个常数，不依赖于分子量和溶剂，受温度影响有所改变，对于大多数实际聚合物 β 值接近于 $3l$。

式(3-41)也可以写成：

$$\overline{h_0^2} = \beta^2 \frac{M}{M_0} \tag{3-42}$$

实际溶液里的聚合物分子尺寸与理想状态下溶液中的分子尺寸是有很大差别的。真实大分子链不仅要考虑链段本身占据一定空间位置及链段与链段之间的相互作用，还要考虑溶液中溶剂分子与链段之间的相互作用。所以实际的高分子链的均方末端距要比理想的大分子链的大。为了表征这个变化，引入溶胀因子：

$$\alpha^2 = \frac{\overline{h^2}}{\overline{h_0^2}} \tag{3-43}$$

式中，$\overline{h^2}$ 为实际溶液中聚合物分子链的均方端距。从式中看出，α 是实际分子尺寸与理想状态分子尺寸的比值，也可以理解成实际聚合物溶液与理想状态的聚合物溶液偏离的一种量度。

非理想状态下，式(3-41)可以写作：

$$\overline{h^2} = \alpha^2 \overline{h_0^2} = \alpha^2 \beta^2 n \tag{3-44}$$

从溶胀因子 α 的值可以判断聚合物分子链在溶液中的卷曲程度。当聚合物溶解在良溶剂中，由于溶剂分子与聚合物分子链间的吸引作用大于聚合物链段间吸引作用，所以聚合物

分子链扩张,此时 $\alpha>1$。在不良溶剂中,聚合物分子链趋于卷曲,此时 $\alpha<1$。当处于无扰状态时,两种作用力达到平衡,$\alpha=1$。

2. 高分子链的扩张与特性黏数的关系

高分子的特性黏度$[\eta]$比例于单位质量高分子在溶液中的流体力学体积(V_e/M)。在高分子溶液中,假如溶剂和高分子的相互作用使高分子扩张,$[\eta]$就大;若高分子线团紧缩,$[\eta]$就小。具体表达式为:

$$[\eta]=\Phi\frac{(\overline{h^2})^{3/2}}{M} \tag{3-45}$$

式中,Φ为与溶剂种类无关的常数,一般当$[\eta]$的单位为 cm^3/g 时,一般未经分级的聚合物样品,Φ值约为 $2.1\times10^{23}g^{-1}$。式(3-45)可以写成:

$$[\eta]=\Phi\frac{(\overline{h_0^2})^{3/2}}{M}\alpha^3 \tag{3-46}$$

在θ条件时,式(3-45)写为:

$$[\eta]_\theta=\Phi\frac{(\overline{h_0^2})^{3/2}}{M} \tag{3-47}$$

比较式(3-46)和式(3-47)得:

$$\alpha^3=\frac{[\eta]}{[\eta]_\theta} \tag{3-48}$$

把式(3-42)代入式(3-47)中:

$$[\eta]_\theta=\Phi\frac{\left(\beta^2\frac{M}{M_0}\right)^{3/2}}{M}=\Phi\beta^3\frac{M^{1/2}}{M^{3/2}} \tag{3-49}$$

在给定体系中,M_0,β,Φ都是常数,令:

$$\Phi\beta^3/M_0^{3/2}=K_\theta \tag{3-50}$$

则式(3-49)可写成:

$$[\eta]_\theta=K_\theta M^{1/2} \tag{3-51}$$

其为θ条件下,溶液的特性黏数$[\eta]$与聚合物相对分子质量间的关系式。

有了上述关系式就可以逐步求出所需数据。先采用稀释法测定试样相对分子质量。调节混合溶剂比例配成θ溶剂,在θ溶剂中测定出特性黏度$[\eta]$,据式(3-51)可算出K_θ,进而计算出表观链长β等,了解了这些数据对于试样分子在溶液中的形态就有个大致轮廓了。

三、主要仪器和试剂

1. 仪器:恒温槽、乌氏黏度计、三角烧瓶、称量瓶、移液管、烧杯等。
2. 试剂:聚苯乙烯样品;环己烷、丁酮、甲苯、苯等(不一定对所有溶剂都进行实验)。

四、实验步骤

1. 非θ条件下聚苯乙烯试样的$[\eta]$测定

(1) 恒温槽温度的调节:将恒温槽温度调节到(25±0.05)℃。

(2) 聚合物溶液的配制：称取 150mg 聚苯乙烯样品于小烧杯，加入约 15mL 甲苯溶剂，搅拌使试样溶解后转移至 25mL 容量瓶内，在恒温槽内充至刻度，配成约 0.5%～1%的聚苯乙烯-甲苯溶液。用干燥清洁的 3# 玻璃砂漏斗把试液滤入 50mL 带盖锥形瓶内，放至恒温槽内恒温备用。另用 3# 玻璃砂漏斗过滤量 50mL 甲苯溶剂，恒温待用。

(3) 用稀释法测定试液的特性黏度[η]：把乌氏黏度计垂直放入恒温槽内，用移液管取 15mL 试液加入黏度计内，测定流出时间为 t_1，用 5mL 移液管加入恒温好的纯甲苯溶液，混合均匀后测定流出时间为 t_2。依次再加纯甲苯 5mL、5mL、5mL 并记下流出时间 t_3，t_4，t_5。最后洗净黏度计，加入纯甲苯测定纯溶剂流出时间，记作 t_0。

以 η_{sp}/c 和 $\ln\eta_r/c$ 分别对 c 作图，外推至 $c=0$，得两条交纵轴于一点的直线，求出特性黏度[η]。从手册查出聚苯乙烯-甲苯体系在 25℃时的 K，α 值，根据 $[\eta]=KM^{\alpha}$ 算出聚苯乙烯样品的相对分子质量。

2. 在θ条件下测定聚苯乙烯试液的特性黏度[η]$_\theta$

(1) 聚苯乙烯甲苯试液的配制：称取 250mg 左右聚苯乙烯试样，配成约 1%的溶液 25mL。

(2) 确定实验样品溶液的 θ 条件：移取 2～3mL 经恒温、过滤的聚苯乙烯试液，放入一个大试管内，然后用滴定管滴加甲醇并不断摇动，直到溶液在 25℃恒温槽内刚刚出现浑浊为止。计算此时溶液中的甲醇和甲苯的比例，把这一混合溶剂看作 θ 溶剂。

(3) 配制 θ 溶剂：按上述确定的甲苯与甲醇的体积比配制 50mL 混合溶剂，用 3# 玻璃砂漏斗过滤、恒温备用。

(4) 配制 θ 条件下测定的试液：移取预先配制的 1%的聚苯乙烯-甲苯溶液 15mL，按 θ 溶剂比例加入甲醇，滴加并不断摇动，此步操作一定要谨慎，否则极易过量，使溶液出现沉淀造成实验失败。

(5) 测定[η]$_\theta$：其实验操作完全同于前边非 θ 条件下聚合物溶液特性黏度的测定。只是在稀释聚合物溶液时，不是用纯甲苯溶剂，而是用混合溶剂。求出混合溶液的[η]$_\theta$ 的方法与非 θ 条件求[η]相同。

做此实验应注意，虽然在理论上认为 θ 溶剂中聚合物相对分子质量可以在一个浓度下测定，因为在 θ 条件下，第二维利系数为零，所以浓度对黏度的影响应该极小。但在真正的 θ 点，溶液很容易发生相分离，即出现聚合物沉淀，这些沉淀颗粒会堵塞黏度计的毛细管使实验无法进行，所以实际上实验中往往是在接近 θ 点并没有真正达到 θ 点的溶液中进行黏度测定。而由于不是真正的 θ 条件，因此浓度的影响不能忽略，还必须用稀释法来测定，并外推到浓度趋于零时，以消除浓度对特性黏度的影响。

五、数据处理

1. 计算 K_θ

按式(3-51)和实验测定的[η]$_\theta$ 数据及非 θ 条件下测定的试样的相对分子质量数据计算出 K_θ。

2. 计算表观链长β

根据式(3-50)，其中 Φ，M_0 已知，K_θ 已求出，可计算 β 值。

3. 求溶胀因子α

根据式(3-48)计算，其中$[\eta]$和$[\eta]_\theta$均已由实验测得。

4. 计算无扰均方末端距$\overline{h_0^2}$和均方末端距$\overline{h^2}$

根据式(3-41)算出$\overline{h_0^2}$，由式(3-43)算出$\overline{h^2}$。

六、思考题

(1) 为什么采用均方末端距$\overline{h^2}$或均方跟末端距$(\overline{h^2})^{1/2}$聚合物分子尺寸？

(2) 从计算结果比较聚合物在θ条件下和非θ条件下溶液中分子的状态？

(3) 什么叫无扰尺寸，什么情况下能实现这种状态，为什么？

实验二十四 膨胀计法测定聚合物的玻璃化转变温度

聚合物的玻璃化转变是指非晶态聚合物从玻璃态到高弹态的转变，是高分子链段开始自由运动的转变。在发生转变时，与高分子链段运动有关的物理量，如比热、比容、介电常数、折光率等都表示出急剧的变化，玻璃化转变温度T_g是表示玻璃化转变的非常重要的指标。由于高聚物在高于或低于T_g时，其物理力学性质有巨大差别，所以，测定高聚物的T_g具有重大的实用意义。现有许多测定聚合物玻璃化转变温度的方法，如膨胀计、扭摆、扭辫、振簧、声波传播、介电松弛、核磁共振等。本实验是利用膨胀计来测定聚合物的玻璃化转变温度T_g，即利用高聚物的比容-温度曲线上的转折点来测定高聚物的玻璃化温度。

一、目的要求

1. 掌握膨胀计法测定聚合物T_g的实验技术。
2. 了解升温速度对玻璃化转变温度的影响。
3. 测定聚苯乙烯的玻璃化转变温度。

二、实验原理

当玻璃化转变时，高聚物从一种黏性液体或橡胶态变成脆性固体。从热力学角度看，玻璃态高聚物可以看作是过冷液体，它具有类似结晶固体的物质性质，但分子的排列则像液体。所以，许多结晶固体可以用熔体淬冷的方法，使之不能进入晶格而呈玻璃态。不能结晶的高聚物，如无规聚苯乙烯，冷却时都成玻璃态，与冷却的速率无关，但冷却的速度决定了玻璃态中不规则的程度，从而影响玻璃态的比体积和玻璃化温度。

膨胀计法是测定玻璃化转变温度的常用方法，其测定聚合物的比体积与温度的关系。在T_g以下时，链段运动被冻结，热膨胀系数小，T_g以上时，链段开始运动，热膨胀系数大；T_g时比体积-温度曲线出现转折。玻璃化转变不是热力学的平衡态，而是一个松弛过程，因而玻璃化转变温度与转变的过程有关。

描述玻璃化转变的理论有自由体积理论，热力学理论、动力学理论等。本实验方法的基本原理是基于应用最广泛的自由体积理论。

自由体积理论认为：高聚物的体积是由两部分组成的，一部分是大分子本身的占有体积，另一部分是分子间的空隙，称为自由体积，它是分子运动时所需要的空间。当温度比较高时，自由体积比较大，能够发生链段的短程扩散运动，而不断地进行构象重排。温度降低，自由体积减小，降至 T_g 以下时，自由体积减小到临界值以下，链段的短程扩散运动已不能发生，这时，就发生玻璃化转变。上述高聚物自由体积的变化，反映在高聚物的比容-温度关系曲线上(图 3-16)。

在 T_g 以下时，聚合物处于玻璃态，自由体积所提供的空间不足以使聚合物的分子链发生构象调整。此时，聚合物的热膨胀主要是分子的振动幅度和键长的变化，即分子的固有体积膨胀。在这个阶段，聚合物容积随温度线性增大，如图中 A 段所示。当温度升高到 T_g 时，分子热运动已具有足够的能量，这时，聚合物的膨胀除了分子的固有体积膨胀外，其自由体积迅速增大，链段开始运动。聚合物进入高弹态后的膨胀系数比玻璃态时大很多，如图中 B 段所示。因此在曲线上出现了转折点，转折点的温度就是 T_g。

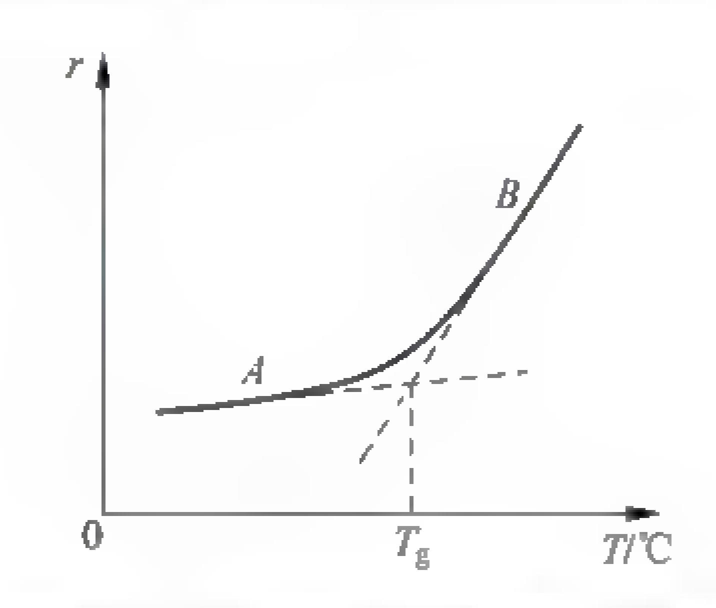


图 3-16 高聚物的比容-温度关系图

T_g 值的大小与测试条件有关，如升温速率太快，即作用时间太短，使链段不能及时调整位置，玻璃化转变温度就会偏高。反之，升温速度太慢，则得到的 T_g 偏低，甚至测不出来，所以，测定聚合物的玻璃化温度时，通常都规定一定的升温速度。通常采用的标准是 1～2℃/min。T_g 的大小还和外力有关，单向的外力能促使链段运动。外力越大，T_g 降低越多。外力作用频率增加，则 T_g 升高。所以，用膨胀计法所测得的 T_g 比动态法测得的要低一些。除了外界条件，T_g 值还受到聚合物本身化学结构的影响，同时也受到其他结构因素的影响，如共聚交联、增塑以及分子量等。

三、主要仪器和试剂

1. 仪器：膨胀计(毛细管直径约 1mm)、电动搅拌器、电炉、油浴、温度计。
2. 试剂：聚苯乙烯、乙二醇。

四、实验步骤

(1) 将膨胀计洗净烘干。在膨胀计样品管中加入聚苯乙烯颗粒，装入量约为样品管体积的 4/5。然后将乙二醇慢慢加入样品管内，并用玻璃棒轻轻搅动以赶走气泡，管中的液面略高于磨口的下端。

(2) 在膨胀计毛细管柱下端的磨口塞上涂少量真空油脂。将毛细管插入样品管，使乙

二醇升入毛细管柱的下部(不高于刻度10小格),若液柱过高应用滴管稍吸掉一些乙二醇,以调整液柱高度。观察毛细管中液柱的高度是否稳定,若液柱不断下降,说明磨口密封不好。应取下擦净重新涂油脂装上,直至液柱刻度稳定为止。并注意勿使毛细管中存在气泡。

(3) 将膨胀计的样品管浸入油浴,垂直夹牢,注意勿使样品管接触油浴锅底。

(4) 升温并开动搅拌器,仔细调节调压变压器,使升温速率维持在1℃/min左右。间隔5min记录一次温度和毛细管液柱高度。当温度升至60℃以上时,每升高2℃,记录一次温度和毛细管液柱高度,直至毛细管液柱高度随温度线性变化为止,停止加热。

(5) 取下膨胀计及油浴,使浴温冷却至室温,取另一支膨胀计装好试样,重新进行实验,升温速率以3℃/min,按上述操作重新进行。

(6) 作毛细管液柱高度对温度的曲线,确定聚苯乙烯的玻璃化转变温度。

五、注意事项

(1) 要注意选取合适的测量温度范围。因为除了玻璃化转变外,还可能有其他转变,这时,都有体积的变化,当然,T_g是最主要的转变,一般说,这个转变体积变化也较大些。

(2) 测量时,常把试样在封闭体系中加热或冷却,体积的变化通过填充液体的液面升降而读出。因此,要求这种液体不能和聚合物发生反应,也不能使聚合物溶解和溶胀。

六、思考题

(1) 作为聚合物热膨胀介质应具备哪些条件?

(2) 聚合物玻璃化转变温度受到哪些因素的影响?

实验二十五　溶胀法测定天然橡胶的交联度

对于交联聚合物,与交联度直接相关的有效链平均相对分子质量是一个重要结构参数,M_c的大小对交联聚合物的物理机械性能具有很大的影响。因此,测定和研究聚合物的溶度参数与交联度十分重要,平衡溶胀法是测定交联聚合物的有效链平均相对分子质量M_c的一种简单易行的方法。

一、目的要求

1. 掌握溶胀法测定交联聚合物平均相对分子质量M_c的基本原理及实验技术。
2. 了解交联密度测定仪的工作原理。
3. 熟悉交联聚合物的性能与交联度的关系。

二、实验原理

交联聚合物在适当的溶剂中,特别是在其良溶剂中,由于溶剂的溶剂化作用,溶剂小分子能够钻到交联聚合物的交联网格中去,使网格伸展,总体积随之增大,这种现象称为溶胀。溶胀是交联聚合物的一种特性,即使在良溶剂中交联的聚合物也只能溶胀到某一程度,而不

能溶解。交联聚合物的溶胀过程包括两个部分：一方面溶剂力图渗入聚合物内部使其体积膨胀；另一方面由于交联聚合物体积膨胀而导致网状分子链向三维空间伸展，使分子网受到应力产生弹性收缩能，力图使分子网收缩。当两种相反倾向相互抵消时，达到了溶胀平衡。

在溶胀过程中，溶胀体内的混合自由能变化 ΔF 应由两部分组成：一部分是高分子与溶剂的混合自由能 ΔF_m；另一部分是分子网的弹性自由能 ΔF_d。

$$\Delta F = \Delta F_m + \Delta F_d \tag{3-52}$$

根据晶格理论，高分子与溶剂的混合自由能为：

$$\Delta F_m = RT\left(n_1\ln\phi_1 + n_2\ln\phi_2 + \chi_1 n_1 \ln\phi_2\right) \tag{3-53}$$

式中，n_1，n_2 分别为溶剂和聚合物的物质的量；ϕ_1、ϕ_2 分别为溶剂和聚合物的体积分数；χ_1 为溶剂-大分子相互作用参数。

交联聚合物的溶胀过程类似橡皮的形变过程，如图 3-17 所示，因此由高弹统计理论得知：

$$\Delta F_d = \frac{1}{2}NkT\left(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3\right) \tag{3-54}$$

式中，N 为单位体积内交联网的数目；λ_1、λ_2、λ_3 分别为 x、y、z 方向上的拉伸长度比。

假定样品是各向同性的自由溶胀，则

$$\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3 = \lambda \tag{3-55}$$

式(3-54)就可写为：

$$\Delta F_d = \frac{3}{2}NkT\left(\lambda^2 - 1\right) = \frac{3}{2}\cdot\frac{\rho RT}{M_c}\left(\lambda^2 - 1\right) \tag{3-56}$$

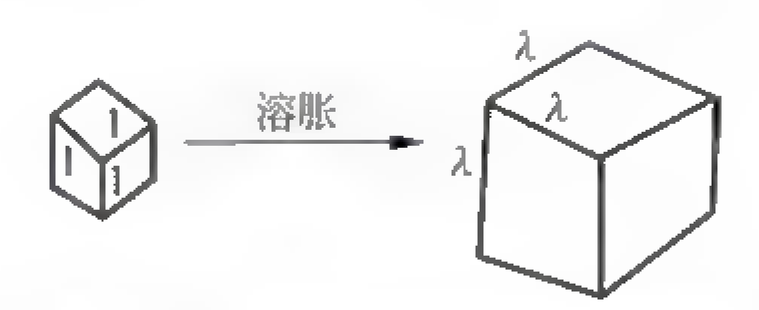


图 3-17 交联聚合物溶胀示意图

式中，ρ 为聚合物的密度；M_c 为两交联点之间的平均相对分子质量。

如果样品未溶胀时的体积是 1cm^3 的立方体，溶胀后的每边长为 λ，则

$$\phi_2 = \frac{1}{\lambda^3} \tag{3-57}$$

式(3-57)代入式(3-56)，并求溶剂的偏摩尔弹性自由能。

$$\Delta\mu_1^d = \frac{\partial\Delta F_d}{\partial n_1} = \frac{\rho RT}{M_c}\widetilde{V}_1\phi_2^{1/3} \tag{3-58}$$

式中，$\widetilde{V}_1$ 为溶剂的偏摩尔体积。

聚合物溶液的偏摩尔自由能为：

$$\Delta\mu_1^m = \frac{\partial\Delta F_m}{\partial n_1} = RT\left[\ln\phi_1 + \left(1 - \frac{1}{x}\right)\phi_2 + \chi_1\phi_2^2\right] \tag{3-59}$$

交联聚合物的 $x \to \infty$，因此

$$\Delta\mu_1^m = RT\left[\ln\phi_1 + \phi_2 + \chi_1\phi_2^2\right] \tag{3-60}$$

溶胀达平衡时：$\Delta\mu_1=\Delta\mu_1^m+\Delta\mu_1^d=0$

$$\ln(1-\phi_2)+\phi_2+\chi_1\phi_2^2+\frac{\rho\widetilde{V}_1}{M_c}\phi_2^{1/3}=0 \tag{3-61}$$

当已知 χ_1 后，只要测定 ϕ_2(聚合物在溶胀平衡时的溶胀体中所占的体积分数)，就可由式(3-61)计算出交联点之间的平均相对分子质量 M_c。M_c 是交联程度的一种量度，M_c 越大，交联点之间的分子链越长，交联程度越小；M_c 越小，则交联程度越大。一般定义交联度为：

$$q=\frac{W}{M_c} \tag{3-62}$$

式中，q 为交联度；W 为交联聚合物中一个单体链节的相对分子质量。

在这里要注意的是，溶胀法测交联度仅适用于中等交联度的聚合物。交联程度太大或太小的聚合物都不适合用溶胀法测其交联度。

三、主要仪器和试剂

1. 仪器：溶胀计、镊子、大试管(带塞)、50mL 烧杯，恒温水槽。

2. 试剂：天然橡胶样品、苯。

溶胀计如图3-18所示。物体在液体中所排开的液体的量即是物体自身的容量。聚合物溶胀凝胶中的体积分数就可以用容量法直接测量，由聚合物溶胀前后体积的变化求得。

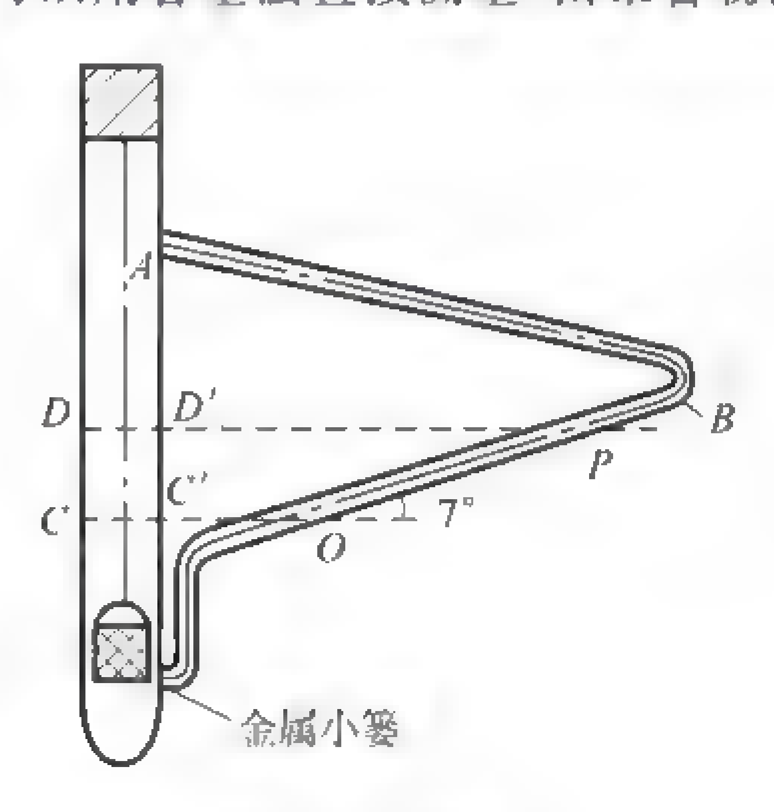


图 3-18 溶胀计

溶胀计中：A 为主管，直径约 2cm，B 为毛细管，直径约 2～3mm(管径均匀与水平夹角约 7°，其后面附有标尺)。若主管内液面从 CC' 上升至 DD'，液面高度增加 CD，此时毛细管内液面变化为 OP，而且 $OP\gg CD$，这样就能大大提高测量的灵敏度。

四、实验步骤

(1) 溶胀液的选择：溶胀计内的溶胀液应与待测样品不发生化学反应及物理作用，且毒性、挥发性要小。本实验用蒸馏水。为了减少液体表面张力，更好与待测固体样品表面润湿，可在管中加入少量乙醇。

(2) 测量溶胀计体积换算因子：要确定主管内体积的增加与毛细管内液面移动距离的

对应值 Q,可用已知密度的金属镍小球若干个,称量并算出其体积$\widetilde{V}_1$,然后放入溶胀计内,量出毛细管内液面移动距离 l。

$$Q=\frac{\widetilde{V}}{l} \tag{3-63}$$

(3) 样品的溶胀:先测出样品天然橡胶的体积,然后装入试管内,加苯作溶胀剂(加入的苯量约至试管 1/3 处)。将此试管用塞子塞紧,置于恒温水槽中,25℃恒温。定时测样品的体积,开始时间间隔短一些,每 2h 一次,以后每 4h 一次。

(4) 样品体积的测定:将溶胀过的样品,先用滤纸将其表面的多余溶剂吸干,放入金属小篓内。将毛细管内气泡除干净,测出毛细管内液面移动的距离(即此时毛细管液面读数与未放入样品前液面读数之差),乘以 Q 值就是主管体积变化,即样品体积。溶胀前测得样品体积为 V_1,溶胀后测得体积为 V_2,则 $\Delta V=V_2-V_1$,即为样品体积的增加量(也就是溶剂渗透到样品内的体积)。间隔一定时间测一次体积变化,直至样品体积不再变化,即溶胀平衡为止。

五、数据处理

(1) 以体积增加量 ΔV 对时间 t 作图,即为溶胀曲线图,求出溶胀平衡时间的体积增加量。

(2) 计算天然橡胶在溶胀平衡时的溶胀体中所占的体积分数 ϕ_2,并代入式(3-61),求出交联点间的平均相对分子质量 $\overline{M}_c$,再由式(3-62)求出交联度 q 值。

注:该体系的温度为 25℃,苯的摩尔体积$\widetilde{V}_1$ 为 89.4mL/mol,聚合物-溶剂相互作用参数 $\chi_1=0.437$,聚合物密度 $\rho=0.9734\mathrm{g/cm^3}$。

六、思考题

(1) 简述溶胀法测定交联聚合物的交联度的优点和局限性。

(2) 简述线形聚合物和体形结构聚合物在适当的溶剂中,它们的溶胀情况有何不同。

实验二十六　溶胀法测定交联聚合物的溶度参数和交联度

一、实验目的

1. 理解聚合物溶度参数和交联密度的物理意义。
2. 了解溶胀度法测定聚合物溶度参数及交联密度的基本原理。
3. 掌握质量法测定交联聚合物溶胀度的方法。
4. 学会由平衡溶胀度估算交联聚合物的交联密度。

二、实验原理

1. 聚合物的溶度参数

小分子化合物的溶度参数,可由测得的汽化热,根据定义直接计算出来。而高聚物不能

汽化，其溶度参数也就不能直接由汽化热直接测出，只能用间接的方法测定，平衡溶胀度法是测定聚合物溶度参数的常用方法之一。

交联聚合物在溶剂中不能溶解，但可以吸收溶剂而溶胀，形成凝胶。在溶胀过程中，一方面溶剂力图渗入高聚物内使其体积膨胀；另一方面，由于交联高聚物体积膨胀导致网状分子链向三维空间伸展，使分子网受到应力而产生弹性收缩能，力图使分子网收缩。当这两种相反的倾向相互抵消时，就达到了溶胀平衡。交联高聚物在溶胀平衡时的体积与溶胀前的体积之比称为溶胀度 Q。

溶胀的凝胶可视为聚合物的浓溶液，根据热力学原理，交联聚合物在溶剂中溶胀的必要条件是混合自由能 $\Delta G<0$，而

$$\Delta G = \Delta H_m - T\Delta S_m \tag{3-64}$$

式中，ΔH_m 和 ΔS_m 分别为混合过程中的焓和熵的变化；T 为体系的温度。因混合过程的 ΔS_m 为正值，故 $T\Delta S_m$ 必为正值。显然，要满足 $\Delta G<0$，必须使 $\Delta H_m<T\Delta S_m$。

对于非极性聚合物与非极性溶剂的混合，若不存在氢键，则 ΔH_m 总是正值，假定混合过程中没有体积变化，则 ΔH_m 服从以下的关系式：

$$\Delta H_m = \phi_1\phi_2(\delta_1-\delta_2)^2V \tag{3-65}$$

式中，ϕ_1，ϕ_2 分别为溶胀体中溶剂和聚合物的体积分数；δ_1，δ_2 分别为溶剂和聚合物的溶度参数；V 是溶胀体的总体积。

由式(3-65)可见，δ_1，δ_2 越接近，ΔH_m 值越小，越能满足 $\Delta G<0$。当 $\delta_1=\delta_2$ 时，$\Delta H_m=0$ 此时交联网的溶胀度达到最大值。

若把交联度相同的某种高聚物置于一系列溶度参数不同的溶剂中，让它在恒定温度下充分溶胀，即可测定其平衡溶胀度 Q。由于聚合物的溶度参数与各溶剂的溶度参数之差不等，交联聚合物在各种溶剂中的溶胀程度也不同，因此在溶度参数 δ_1 不同的各种溶剂中，交联高聚物应具有不同的 Q 值。如果将交联聚合物在一系列不同溶剂中的平衡溶胀度 Q 对相应溶剂的溶度参数 δ_1 作图，Q 必出现极大值。根据上述原理，只有当溶剂的溶度参数 δ_1 与高聚物的溶度参数 δ_2 相等时，溶胀性能最好，即 Q 最大。因此，极大值所对应的溶度参数即可作为聚合物的溶度参数。

2. 交联聚合物的交联度(交联密度)

交联高聚物在溶剂中的平衡溶胀比，与温度、压力、高聚物的交联度及溶质、溶剂的性质有关。交联高聚物的交联度，通常用相邻两个交联点之间的链的平均相对分子质量 M_c(即有效网链的平均相对分子质量)来表示。

从溶液的似晶格模型理论和橡胶弹性的统计理论出发，可推导出溶胀度与 M_c 之间的定量关系为：

$$\bar{M}_c = \frac{\rho_2 V_1 \phi_2^{1/2}}{[\ln(1-\phi_2)+\phi_2+\chi_1\phi_2^2]} \tag{3-66}$$

式(3-66)就是橡胶的溶胀平衡方程，式中，ρ_2 是高聚物溶胀前的密度；V_1 是溶剂的摩尔体积；χ_1 是高分子-溶剂之间的相互作用参数，ϕ_1 是溶胀体中溶剂的体积分数；ϕ_2 是溶胀体中高聚物的体积分数，也就是平衡溶胀度的倒数。

$$\phi_2 = Q^{-1} \tag{3-67}$$

对于交联度不高的聚合物，M_c 较大，在良溶剂中 Q 可以大于10，ϕ_2 很小，将式(3-66)中的 $\ln(1-\phi_2)$ 展开，略去高次项，可得如下的近似式：

$$Q^{5/3}=\frac{M_c}{\rho_2 V_1}\left(\frac{1}{2}-\chi_1\right) \tag{3-68}$$

如果 χ_1 值已知，则从交联高聚物的平衡溶胀比 Q 可求得交联点之间的平均相对分子质量 M_c，反之，如果 M_c 已知，则可从平衡溶胀比求得参数 χ_1。

Q 值可根据交联高聚物溶胀前后的体积或质量求得：

$$Q=\frac{v_1+v_2}{v_2}=\frac{(w_1/\rho_1+w_2/\rho_2)}{w_2/\rho_2} \tag{3-69}$$

式中，v_1、v_2 分别是溶胀体中溶剂和聚合物的体积；w_1、w_2 分别为溶胀体中溶剂和聚合物的质量。

三、主要仪器和试剂

1. 仪器：分析天平，秤量瓶，镊子，溶胀管，恒温槽。
2. 试剂：交联天然橡胶，正庚烷，环己烷，四氯化碳，苯，正庚醇。

四、实验步骤

(1) 先用分析天平将5只洁净的空秤量瓶称重，然后分别放入一块交联橡胶试样，再称重一次，记录质量，并求得各试样的质量(干胶重)。

(2) 将称重后的试样分别置于5只溶胀管内，每管加入一种溶剂15～20mL，盖紧管塞后，放入(25±0.1)℃的恒温槽内，让其恒温溶胀10天。

(3) 10天后，溶胀基本上达到平衡，取出溶胀体，迅速用滤纸吸干表面的多余溶剂，立即放入称量瓶内，盖上磨口盖后称量，然后再放回原溶胀管内使之继续溶胀。

(4) 每隔3h，用同样方法再称一次溶胀体的质量，直至溶胀体两次称重结果之差不超过0.01g时为止，此时可认为已达溶胀平衡。

五、数据处理

(1) 从有关手册上查出天然橡胶的密度 ρ_2 和各种溶剂的密度 ρ_1 及溶度参数 δ_1，由式(3-69)计算出天然橡胶在各种溶剂中的溶胀度 Q。

(2) 做 Q-δ 图，确定 Q 的极大值点，找出极大值 Q 所对应的溶度参数，它就是天然橡胶的溶度参数 δ_2。

(3) 查出天然橡胶与某种溶剂间的相互作用参数 χ_1，根据式(3-68)计算出天然橡胶的交联密度 M_c。

(4) 由计算出的 M_c 值，再根据式(3-68)计算出天然橡胶与另外几种溶剂之间的相互作用参数。

六、思考题

(1) 从有关手册中查出摩尔引力常数，用摩尔引力常数法计算出天然橡胶的溶度参数

δ_2，并与实验测得的结果比较。

(2) 已知天然橡胶-苯之间的相互作用参数 $\chi_1=0.44$，试用近似式(3-68)计算天然橡胶的 M_c，并与式(3-66)计算的结果比较，根据测得的 Q 值对结果进行讨论。

实验二十七 聚合物热谱分析(差示扫描量热法)

在等速升温(降温)的条件下，测量试样与参比物之间的温度差随温度变化的技术称为差热分析，简称 DTA(Differential Thermal Analysis)。试样在升(降)温过程中，发生吸热或放热，在差热曲线上就会出现吸热或放热峰。试样发生力学状态变化时(如玻璃化转变)，虽无吸热或放热，但比热有明显变化，在差热曲线上是基线的突然变动。试样对热敏感的变化能反映在差热曲线上。发生的热效应大致可归纳为：

(1) 发生吸热反应：结晶熔化、蒸发、升华、化学吸附、脱结晶水、二次相变(如高聚物的玻璃化转变)、气态还原等。

(2) 发生放热反应：气体吸附、氧化降解、气态氧化(燃烧)、爆炸、再结晶等。

(3) 发生放热或吸热：结晶形态转变、化学分解、氧化还原反应、固态反应等。

用 DTA 方法分析上述这些反应，不反映物质的重量是否变化，也不论是物理变化还是化学变化，它只能反映出在某个温度下物质发生了反应，具体确定反应的实质还得要用其他方法(如光谱、质谱和 X 线衍射等)。

由于 DTA 测量的是样品和基准物的温度差，试样在转变时热传导的变化是未知的，温差与热量变化比例也是未知的，其热量变化的定量性能不好。在 DTA 基础上增加一个补偿加热器而成的另一种技术是差示扫描量热法(Differential Scanning Calorimetry，DSC)。因此 DSC 直接反映试样在转变时的热量变化，便于定量测定。

DTA、DSC 广泛应用于：

(1) 研究聚合物相转变，测定结晶温度 T_c、熔点 T_m、结晶度 X_D。结晶动力学参数。

(2) 测定玻璃化转变温度 T_g。

(3) 研究聚合、固化、交联、氧化、分解等反应，测定反应热、反应动力学参数。

一、实验目的

1. 了解 DTA、DSC 的原理。
2. 掌握用 DTA、DSC 测定聚合物的 T_g、T_c、T_m、X_D。

二、实验原理

1. DTA

图 3-19 是 DTA 的示意图。通常由温度程序控制、气氛控制、变换放大、显示记录等部分所组成。比较先进的仪器还有数据处理部分。温度程序控制是使试样在要求的温度范围内进行温度控制，如升温、降温、恒温等，它包括炉子(加热器、制冷器等)、控温热电偶和程序温度控制器。气氛控制是为试样提供真空、保护气氛和反应气氛，它包括真空泵、充气钢瓶、稳压阀、稳流阀、流量计等。交换器是由同种材料做成的一对热电偶，将它们反向串接，组成

差示热电偶，并分别置于试样和参比物盛器的底部下面，示差热电偶的电压信号，加以放大后送到显示记录。

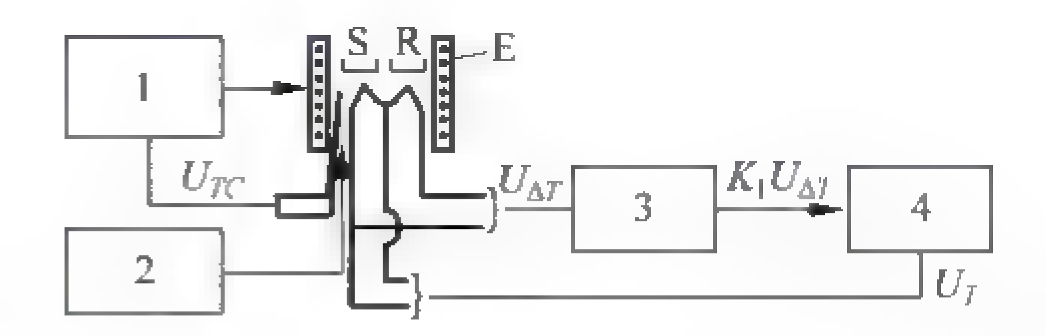


图 3-19 DTA 示意图

S：试样；U_{TC}：由控温热电偶送出的毫伏信号；R：参比物；U_T：由试样下的热电偶送出的信号；E：电炉；$U_{\Delta T}$：由差示热电偶送出的微伏信号

1—温度程序控制器；2—气氛控制；3—差热放大器；4—记录仪

参比物应选择那些在实验温度范围内不发生热效应的物质，如 α Al_2O_3、石英粉、MgO 粉等，它的热容和热导率与样品应尽可能相近，当把参比物和试样同置于加热炉中的托架上等速升温时，若试样不发生热效应，在理想情况下，试样温度和参比物温度相等，$\Delta T=0$，差示热电偶无信号输出，记录仪上记录温差的笔仅画一条直线，称为基线。另一支笔记参比物温度变化。而当试样温度上升到某一温度发生热效应时，试样温度与参比物温度不再相等，$\Delta T\neq0$，差示热电偶有信号输出，这时就偏离基线而画出曲线。ΔT 随温度变化的曲线即 DTA 曲线。

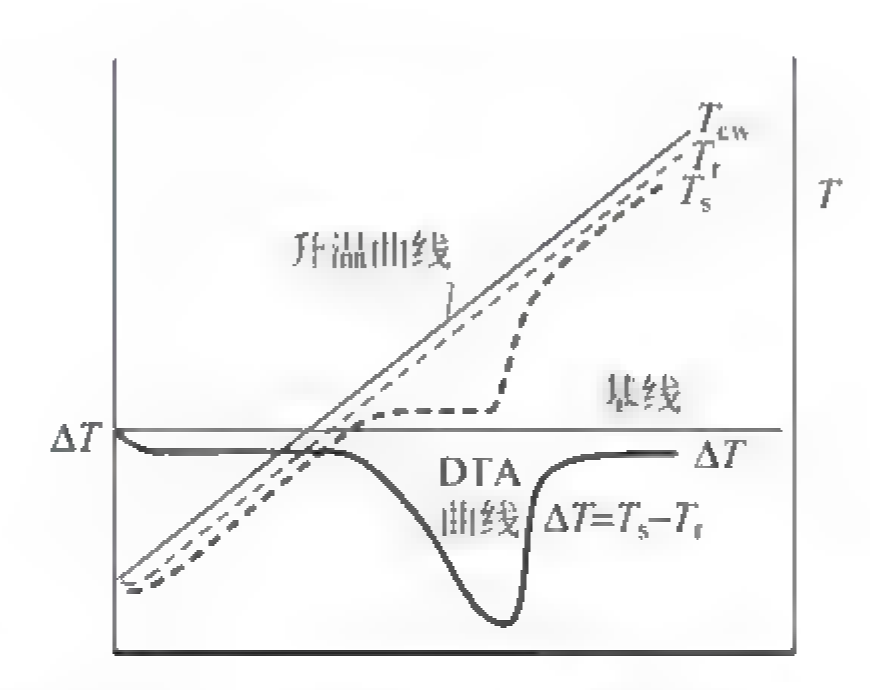


图 3-20 T_w、T_r、T_s 的升温曲线与 DTA 的理想曲线

温差 ΔT 作纵坐标，吸热峰向下，放热峰向上。炉子的温度 T_w 以一定的速度变化，基准物的温度 T_r 在 $t=0$ 时与 T_w 相等。但当 T_w 开始随时间增加时，由于基准物与容器有热容 C_r，发生一定的滞后；试样温度 T_s 也相同，不同的热容，滞后的时间也不同，T_w、T_r、T_s 之间出现差距，在试样不发生任何热变化时 ΔT 呈定值，如图 3-20 所示。其值与热容、热导和升温速度有关。而热容、热导又随温度变化，这样，在整个升温过程中基线会发生不同程度的漂移。

在 DTA 曲线上，由峰的位置可确定发生热效应的温度，由峰的面积可确定热效应的大小，峰面积 A 与热效应 ΔQ 成正比

$$\Delta Q = K\int_{t_1}^{t_2}\Delta T\mathrm{d}t = KA \tag{3-70}$$

比例系数 K 可由标准物质实验确定。由于 K 随着温度、仪器、操作条件而变，因此 DTA 的定量性能不好；同时，为使 DTA 有足够的灵敏度，试样与周围环境的热交换要小，

即热导系数不能太大，这样当试样发生热效应时才会有足够大的 ΔT。但因此热电偶对试样热效应的响应也较慢，热滞后增大，峰的分辨率差，这是 DTA 设计原理上的一个矛盾。

2. DSC

差示扫描量热法(DSC)与差热分析(DTA)在仪器结构上的主要不同是 DSC 仪器增加一个差动补偿放大器，样品和参比物的坩埚下面装置了补偿加热丝，见图 3-21。

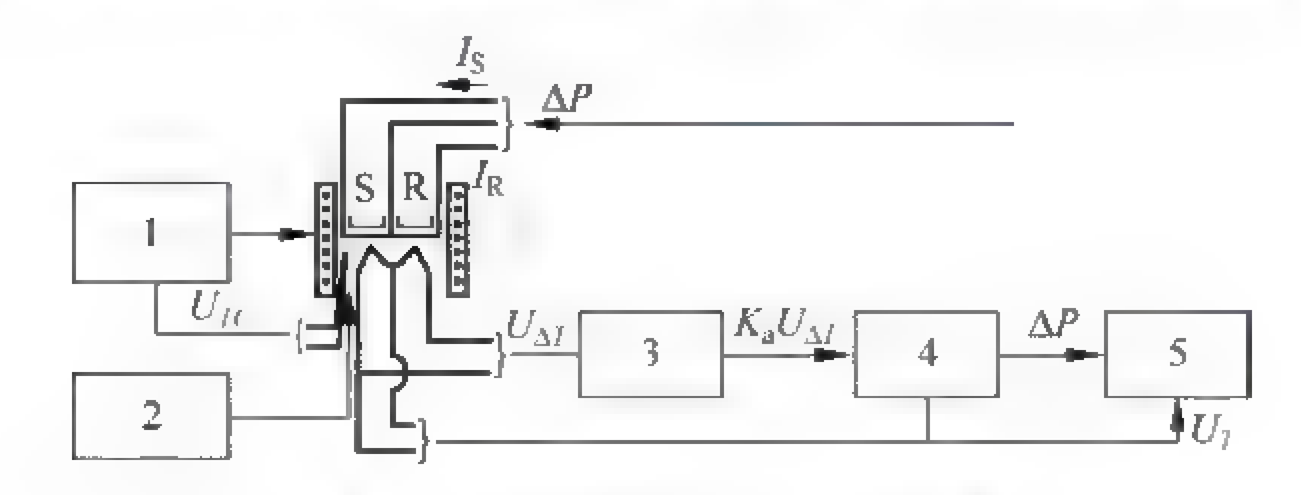


图 3-21　功率补偿式 DSC 示意图

1—温度程序控制器；2—气氛控制；3—差热放大器；4—功率补偿放大器；5—记录仪

当试样发生热效应时，譬如放热，试样温度高于参比物温度，放置在它们下面的一组差示热电偶产生温差电势 $U_{\Delta T}$，经差热放大器放大后进入功率补偿放大器，功率补偿放大器自动调节补偿加热丝的电流。使试样下面的电流 I_S 减小，参比物下面的电流 I_R 增大，而 (I_S+I_R) 保持恒定值。降低试样的温度，增高参比物的温度，使试样与参比物之间的温差 ΔT 趋于零。上述热量补偿能及时、迅速完成，使试样和参比物的温度始终维持相同。

设两边的补偿加热丝的电阻值相同，即 $R_S=R_R=R$，补偿电热丝上的电功率为 $P_S=I_S^2R$ 和 $P_R=I_R^2R$。当样品无热效应时，$P_S=P_R$；当样品有热效应时，P_S 和 P_R 之差 ΔP 能反映样放(吸)热的功率：

$$\Delta P=P_S-P_R=(I_S^2-I_R^2)R=(I_S+I_R)(I_S-I_R)R$$
$$=(I_S+I_R)\Delta U=I\Delta U \qquad (3\text{-}71)$$

由于总电流 $I_S+I_R=I$ 为恒定值，所以样品放(吸)热的功率 ΔP 只与 ΔV 成正比。

记录 $\Delta P(I\Delta U)$ 随温度 T(或 t)的变化就是试样放热速度(或吸热速度)随 T(或 t)的变化，这就是 DSC 曲线。在 DSC 中，峰的面积是维持试样与参比物温度相等所需要输入的电能的真实量度，它与仪器的热学常数或试样热性能的各种变化无关，可进行定量分析。

DSC 曲线的纵坐标代表试样放热或吸热的速度，即热流速度，单位是 mJ/s，横坐标是 T(或 t)，同样规定吸热峰向下，放热峰向上。试样放热或吸热的热量为

$$\Delta Q=\int_{t_1}^{t_2}\Delta P'\mathrm{d}t \qquad (3\text{-}72)$$

式(3-72)右边的积分就是峰的面积，峰面积 A 是热量的直接度量，也就是 DSC 直接测量热效应的热量。但试样和参比物与补偿加热丝之间总存在热阻，补偿的热量有些漏失，因此热效应的热量应是 $\Delta Q=KA$。K 称为仪器常数，可由标准物质实验确定。这里的 K 不随温度、操作条件而变，这就是 DSC 比 DTA 定量性能好的原因。同时试样和参比物与热电偶之间的热阻可作得尽可能的小，这就使 DSC 对热效应的响应快、灵敏、峰的分辨率好。

3. DTA 曲线、DSC 曲线

图 3-22 是聚合物 DTA 曲线或 DSC 曲线的模式图。当温度达到玻璃化转变温度 T_g 时，试样的热容增大就需要吸收更多的热量，使基线发生位移。假如试样是能够结晶的，并

且处于过冷的非晶状态，那么在 T_g 以上可以进行结晶，同时放出大量的结晶热而产生一个放热峰。进一步升温，结晶熔融吸热，出现吸热峰。再进一步升温，试样可能发生氧化、交联反应而放热，出现放热峰，最后试样则发生分解，吸热，出现吸热峰。当然并不是所有的聚合物试样都存在上述全部物理变化和化学变化。

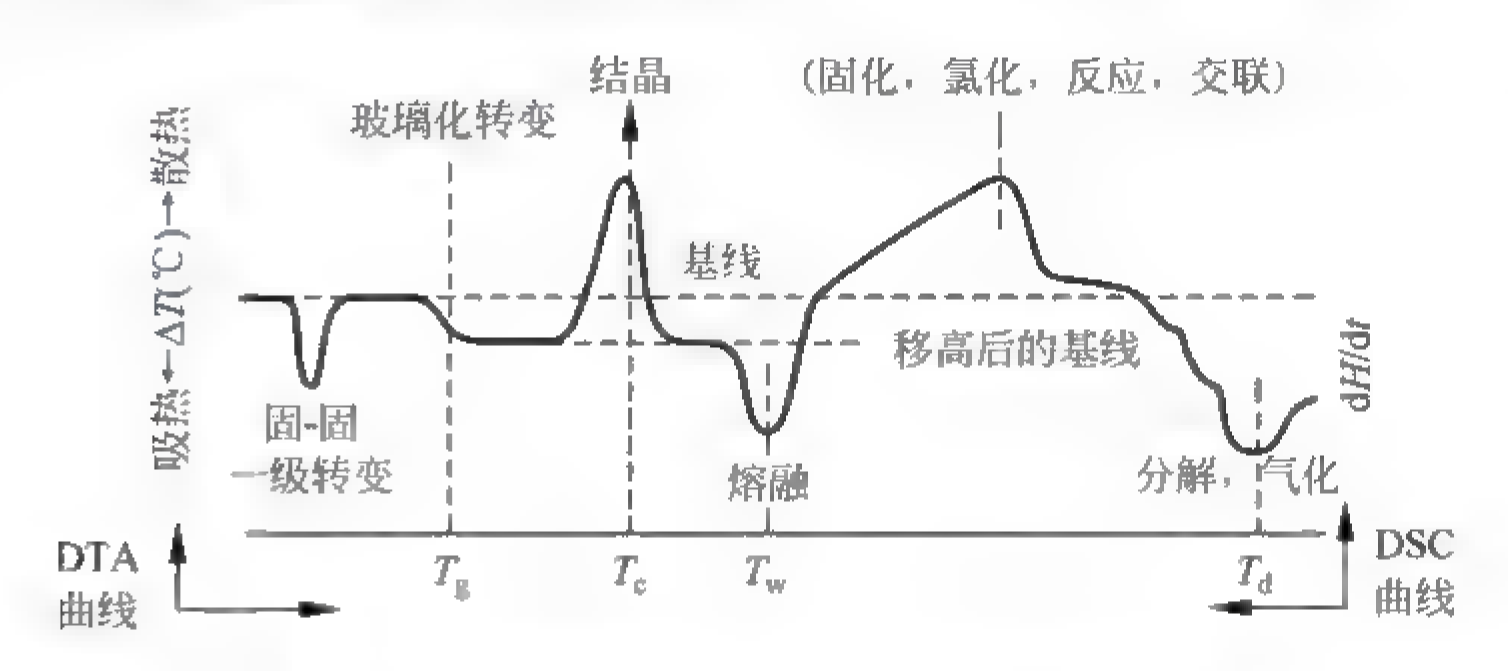


图 3-22 高聚物的 DTA 和 DSC 曲线示意图

确定 T_g 的方法是由玻璃化转变前后的直线部分取切线，再在实验曲线上取一点，如图 3-23(a)，使其平分两切线间的距离 Δ，这一点所对应的温度即为 T_g。T_m 的确定，对低分子纯物质来说，像苯甲酸，如图 3-23(b)所示，由峰的前部斜率最大处作切线与基线延长线相交，此点所对应的温度取作为 T_m。对聚合物来说，如图 3-23(c)所示，由峰的两边斜率最大处引切线，相交点所对应的温度取作为 T_m，或取峰顶温度作为 T_m。T_c 通常也是取峰顶温度。峰面积的取法如图 3-23(d)、(e)所示。可用求积仪或数格法、剪纸称重法量出面积。如果峰前峰后基线基本呈水平，峰对称，其面积以峰高乘半宽度，即 $A=h\times\Delta t_{\frac{1}{2}}$，见图 3-23(f)。

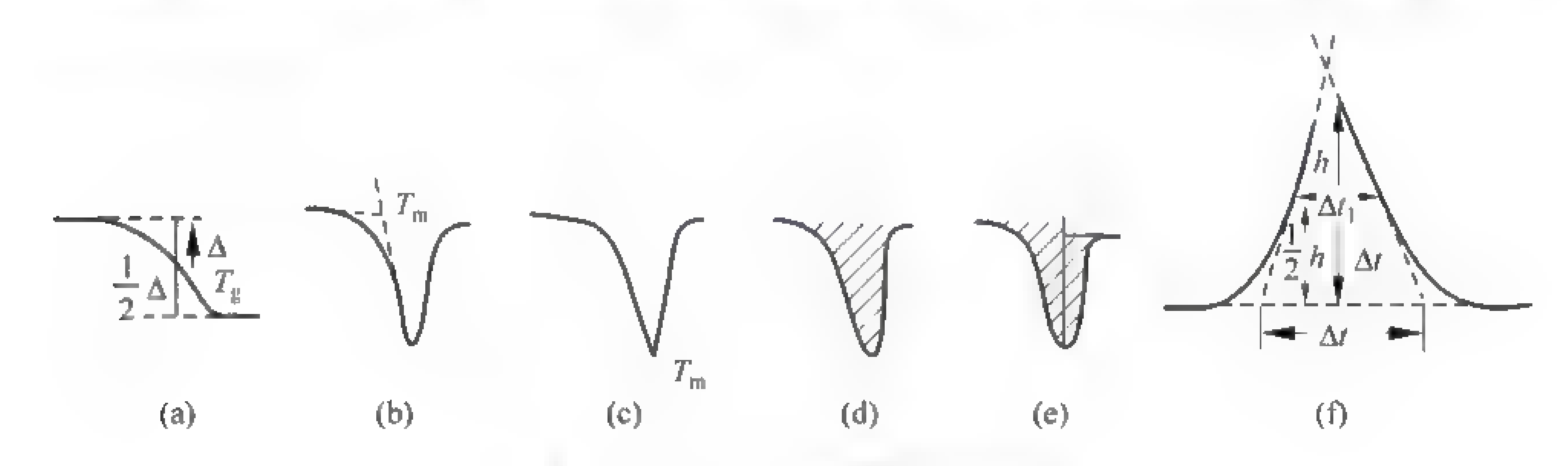


图 3-23 T_g、T_m 和峰面积的确定

4. 热效应的计算

有了峰(谷)的面积后就能求得过程的热效应。DSC 中峰(谷)的面积大小是直接和试样放出(吸收)的热量有关：$\Delta Q=KA$，系数 K 可用标准物确定；而仪器的差动热量补偿部件也能计算。

由 K 值和测试试样的重量、峰面积可求得试样的熔融热 ΔH_f(J/mg)，若百分之百结晶的试样的熔融热 ΔH_f^* 是已知的，则可按下式计算试样的结晶度：

$$X_D=\Delta H_f/\Delta H_f^*\times 100\% \tag{3-73}$$

5. 影响实验结果的因素

DTA、DSC 的原理和操作都比较简单，但要取得精确的结果却很不容易，因为影响的因素太多了，这些因素有仪器因素、试样因素。

仪器因素主要包括炉子大小和形状、热电偶的粗细和位置、加热速度、测试时的气氛、盛放样品的坩埚材料和形状等。升温速度对 T_g 测定影响较大，因为玻璃化转变是一松弛过程，升温速度太慢，转变不明显，甚至观察不到；升温快，转变明显，但移向高温。升温速度对 T_m 影响不大，但有些聚合物在升温过程中会发生重组、晶体完善化，使和结晶度都提高。升温速度对峰的形状也有影响，升温速度慢，峰尖锐，因而分辨率也高。而升温速度快，基线漂移大。一般采用 10℃/min。在实验中，尽可能做到条件一致，才能得到重复的结果。

气氛可以是静态的，也可以是动态的。就气体的性质而言，可以是惰性的，也可以是参加反应的，视实验要求而定。对聚合物的玻璃化转变和相转变测定，气氛影响不大，但一般采用氮气，流量 30mL/min 左右。

试样因素主要包括颗粒大小、热导性、比热、填装密度、数量等。在固定一台仪器的情况下，仪器因素中起主要作用的是加热速度，样品因素中主要影响其结果的是样品的数量，只有当样品量不超过某种限度时峰面积和样品量才呈直线关系，超过这一限度就会偏离线性。增加样品量会使峰的尖锐程度降低，在仪器灵敏度许可的情况下，试样应尽可能地少。在测 T_g 时，热容变化小，试样的量要适当多一些。试样的量和参比物的量要匹配，以免两者热容相差太大引起基线漂移。试样的颗粒度对那些表面反应或受扩散控制的反应影响较大，粒度小，使峰移向低温方向。试样要装填密实，否则影响传热。在测定聚合物的玻璃化转变和相转变时，最好采用薄膜或细粉状试样，并使试样铺满盛皿底部，加盖压紧。对于结晶性高聚物，若将链端当作杂质处理，高分子的相对分子质量对熔点的影响可表示为：

$$\frac{1}{T_m}-\frac{1}{T_m^0}=\frac{R}{\Delta H_u}\frac{2}{P_n} \tag{3-74}$$

式中，P_n 为聚合度；ΔH_u 与结晶状态的性质无关，测定不同相对分子质量结晶高聚物的 T_m，以 T_m 对 $\frac{1}{M}$ 作图，可求出平衡熔点 T_m^0。

三、主要仪器和试剂

1. 仪器：分析天平，镊子，小坩锅，热分析仪。
2. 试剂：聚苯乙烯，Al_2O_3。

四、实验步骤

(1) 打开仪器和软件检查仪器状态。
(2) 如果需要，必须在检测前校准仪器。
(3) 将聚合物样品处理好，用压片机压在铝质小盘中。
(4) 将压好的铝盘放入仪器测量室中，盖上盖子。
(5) 通过软件选择测量流程，开始测量。
(6) 测量结束后，保存实验数据，待测量室温度冷却至室温时，打开盖子，取出铝盘。
(7) 打印或复制实验数据，记录仪器型号、测量条件等实验数据。
(8) 关闭软件及仪器。

五、数据处理

(1) 根据所得实验数据，画出实验曲线。

(2) 根据实验曲线，以正确的作图方式给出所测样品的 T_g。
(3) 讨论实验过程中的注意事项和影响因素。

六、思考题

(1) 聚合物 T_g 的主要影响因素有哪些?
(2) DSC 实验中，影响转变温度测量精度的因素有哪些?

实验二十八　聚合物拉伸性能测试

一、实验目的

1. 熟悉电子拉力机原理以及使用方法。
2. 绘制聚合物的应力 应变曲线，测定其屈服强度、拉伸强度、断裂强度和断裂伸长率。
3. 观察不同聚合物的拉伸特征；了解测试条件对测试结果的影响。

二、实验原理

拉伸性能是聚合物力学性能中最重要、最基本的性能之 -。拉伸性能的好坏，可以通过拉伸实验来检验。

拉伸实验是在规定的试验温度、湿度和速度条件下，对标准试样沿纵轴方向施加静态拉伸负荷，直到试样被拉断为止。用于聚合物应力-应变曲线测定的电子拉力机是将试样上施加的载荷、形变通过压力传感器和形变测量装置转变成电信号记录下来，经计算机处理后，测绘出试样在拉伸变形过程中的拉伸应力-应变曲线。从应力-应变曲线上可得到材料的各项拉伸性能指标值，如拉伸强度、拉伸断裂应力、拉伸屈服应力、偏置屈服应力、拉伸弹性模量、断裂伸长率等。通过拉伸试验提供的数据，可对高分子材料的拉伸性能做出评价，从而为生产质量控制，按技术要求验收或拒收产品，研究、开发与工程设计及其他目的提供参考。

应力-应变曲线一般分两个部分：弹性变形区和塑性变形区。在弹性变形区域，材料发生可完全恢复的弹性变形，应力与应变呈线性关系，符合虎克定律。在塑性变形区，形变是不可逆的塑性形变，应力和应变增加不再呈正比关系，最后出现断裂。

不同的高聚物材料、不同的测定条件，分别呈现不同的应力-应变行为。根据应力-应变曲线的形状，目前大致可归纳成五种类型，如图 3-24 所示。

(1) 软而弱：拉伸强度低，弹性模量小，且伸长率也不大。如溶胀的凝胶等。
(2) 硬而脆：拉伸强度和弹性模量较大，断裂伸长率小。如聚苯乙烯等。
(3) 硬而强：拉伸强度和弹性模量较大，且有适当的伸长率。如硬聚氯乙烯等。
(4) 软而韧：断裂伸长率大，拉伸强度也较高，但弹性模量低。如天然橡胶、顺丁橡胶等。
(5) 硬而韧：弹性模量大、拉伸强度和断裂伸长率也大。如涤纶、尼龙等。

由以上 5 种类型的应力-应变曲线，可以看出不同聚合物的断裂过程。

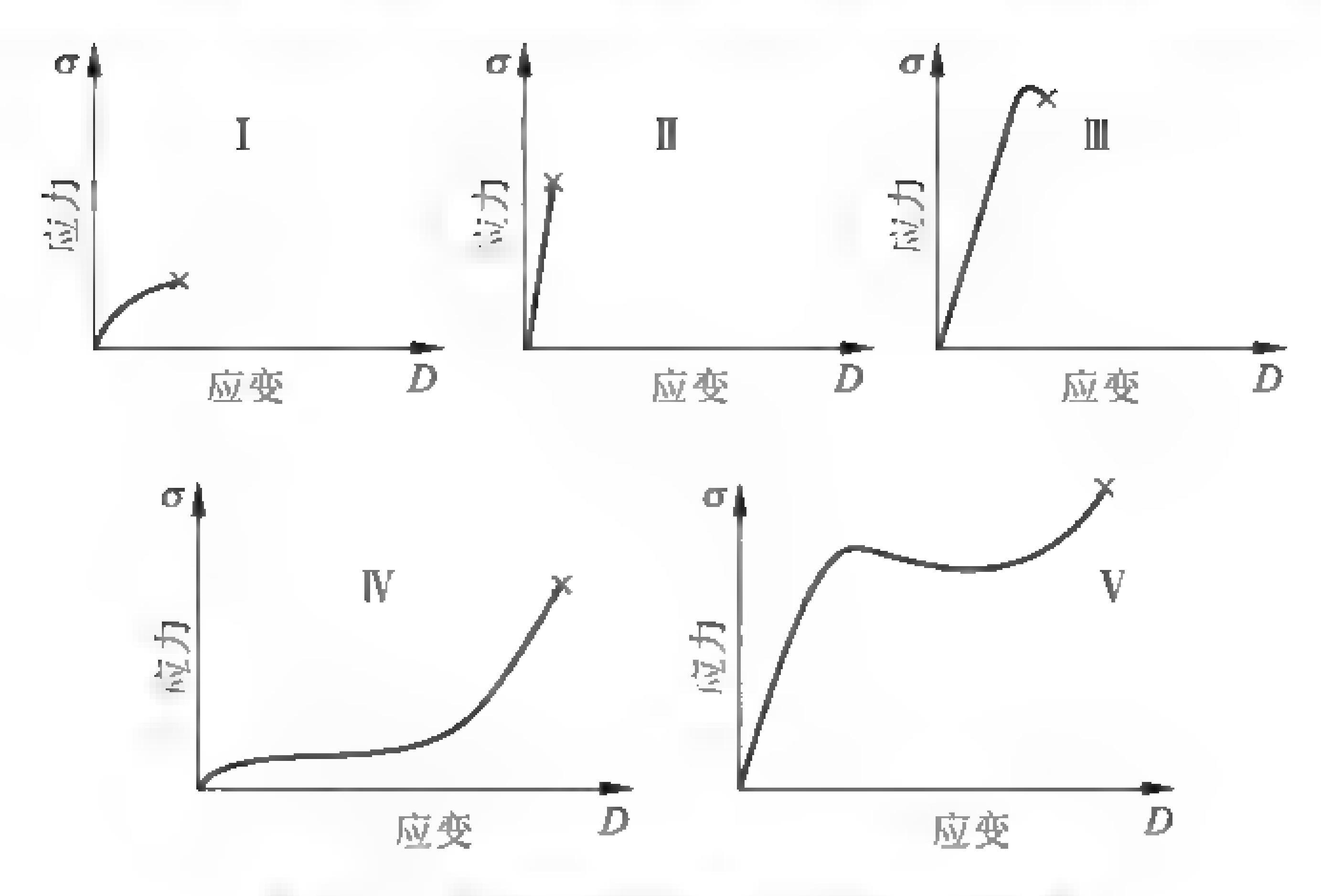


图 3-24 聚合物的拉伸应力-应变曲线类型

影响聚合物拉伸强度的因素：

（1）高聚物的结构和组成：聚合物的相对分子质量及其分布、取代基、交联、结晶和取向是决定其机械强度的主要内在因素；通过在聚合物中添加填料，采用共聚和共混方式来改变高聚物的组成可以达到提高聚合物的拉伸强度的目的。

（2）实验状态：拉伸实验是用标准形状的试样，在规定的标准化状态下测定聚合物的拉伸性能。标准化状态包括：试样制备、状态调节、实验环境和实验条件等。这些因素都将直接影响实验结果。现仅就试样制备、拉伸速度、温度的影响阐述如下：

（a）在试样制备过程中，由于混料及塑化不均，引进微小气泡或各种杂质，在加工过程中留下来的各种痕迹如裂缝、结构不均匀的细纹、凹陷、真空泡等，这些缺陷都会使材料强度降低。

（b）拉伸速度和环境温度对拉伸强度有着非常重要的影响。塑料属于黏弹性材料，其应力松弛过程对拉伸速度和环境温度非常敏感。当低速拉伸时，分子链来得及位移、重排，呈现韧性行为，表现为拉伸强度减小，而断裂伸长率增大。高速拉伸时，高分子链段的运动跟不上外力作用速度，呈现脆性行为，表现为拉伸强度增大，断裂伸长率减小。由于聚合物品种繁多，不同的聚合物对拉伸速度的敏感不同。硬而脆的聚合物对拉伸速度比较敏感，一般采用较低的拉伸速度。韧性塑料对拉伸速度的敏感性小，一般采用较高的拉伸速度，以缩短实验周期，提高效率。不同品种的聚合物可根据国家规定的试验速度范围选择适合的拉伸速度进行实验（GB/T1040—1992）。高分子材料的力学性能表现出对温度的依赖性，随着温度的升高，拉伸强度降低，而断裂伸长则随温度升高而增大。因此实验要求在规定的温度下进行。

一些重要聚合物材料的拉伸强度和断裂伸长率如表 3-2 所示。

表 3-2 聚合物拉伸强度和断裂伸长率

聚合物	性质	拉伸强度/($\times 10^5$ N/m^2)	断裂伸长率/%
PVC	硬质	420～530	40～80
PS	一般用途	350～840	1.0～2.5
	耐冲击性	110～490	2.0～90

续表

聚合物	性质	拉伸强度/($\times 10^5 N/m^2$)	断裂伸长率/%
ABS	耐冲击性	320~530	5.0~60.0
	耐燃性	350~420	5.0~25.0
	玻璃纤维填充(20%~40%)	600~1340	2.5~3.0
PE	高密度	220~390	20~1300
	中密度	80~250	500~600
	低密度	40~160	90~800
	超高分子量	180~250	300~500
EVA		100~200	550~900
PP	非增强	300~390	200~700
	玻璃纤维填充(30%~35%)	420~1020	2.0~3.6
PA-6	非增强	700~830	200~300
	玻璃纤维充填(33%)	910~1760	3
PA-66	非增强	770~840	60~300
	玻璃纤维充填(33%)	160~200	4~5
PC	非增强	560~670	100~130
	玻璃纤维充填(10%~40%)	840~1760	0.9~5.0
尿素树脂	纤维素充填	390~920	0.5~1.0
环氧树脂	玻璃纤维充填	700~1400	4

三、主要仪器和试剂

1. 仪器

游标卡尺、直尺，任何能满足实验要求，具有多种拉伸速率的拉力试验机均可使用。本实验采用 CMT 系列微机控制电子拉力机，如图 3-25 所示。

2. 试样

拉伸实验共有 4 种类型的试样：Ⅰ型试样(双铲型)；Ⅱ型试样(哑铃型)；型试样(8 字型)；型试样(长条型)。不同的材料优选的试样类型及相关条件及试样的类型和尺寸参照 GB/T1040—1992 执行。

本次实验材料为聚丙烯、聚苯乙烯、聚碳酸酯，试样采用Ⅰ型试样(图 3-26)，每组试样不少于 5 个，尺寸及公差参考表 3-3，是由多型腔模具注射成型获得。试样要求表面平整，无气泡、裂纹、分层、伤痕等缺陷。



图 3-25 微机控制电子万能拉力机

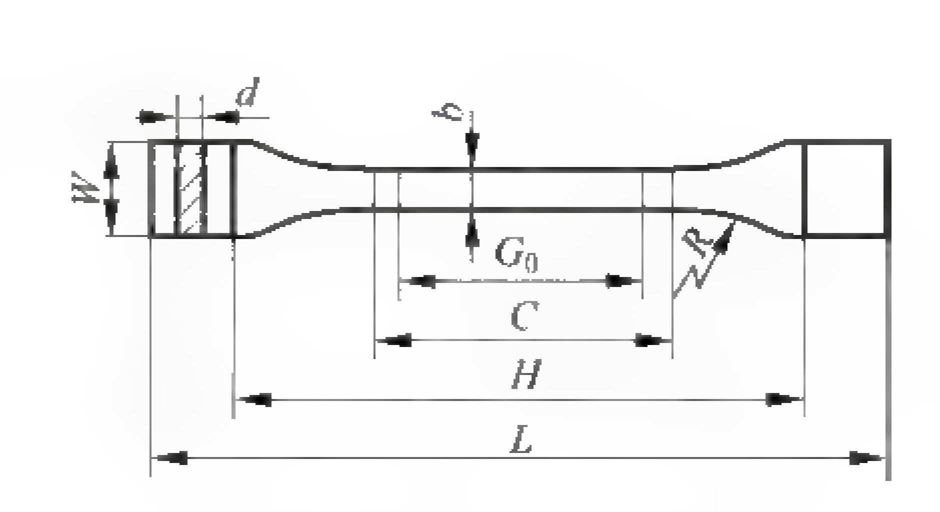


图 3-26 Ⅰ型试样

表 3-3 Ⅰ型试样尺寸及公差

符号	名称	尺寸	公差	符号	名称	尺寸	公差
L	总长(最小)	150	—	W	端部宽度	20	±1
H	夹具间距离	115	±5.0	d	厚度	4	—
C	中间平行部分长度	60	±2	b	中间平行部分宽度	10	±0.2
G_0	标距(或有效部分)	50	±1	R	半径(最小)	60	—

四、实验步骤

(1) 试样的制备和外观检查,按 GB1039—1992 规定进行;试样的状态调节和实验环境按 GB2918 规定执行。

(2) 试样编号,测量试样工作部分的宽度和厚度,精确至 0.01mm。每个试样测量三点,取算术平均值。

(3) 开机:试验机—打印机—计算机。

(4) 进入试验软件,选择正确的通讯口,选择对应的传感器及引伸计后联机。

(5) 检查夹具,根据实际情况(主要是试样的长度及夹具的间距)设置好限位装置;在试验软件内选择相应的试验方案,进入试验窗口,输入"用户参数"。

(6) 夹持试样,夹具夹持试样时,要使试样纵轴与上、下夹具中心线相重合,并且要松紧适宜,以防止试样滑脱或断在夹具内。

(7) 单击"运行",开始自动试验。

(8) 试片拉断后,打开夹具取出试片。

(9) 重复(3)~(6)步骤,进行其余样条的测试。若试样断裂在中间平行部分之外时,此试样作废,另取试样补做。

(10) 试验自动结束后,显示试验结果;单击"用户报告",打印试验报告或复制实验数据。

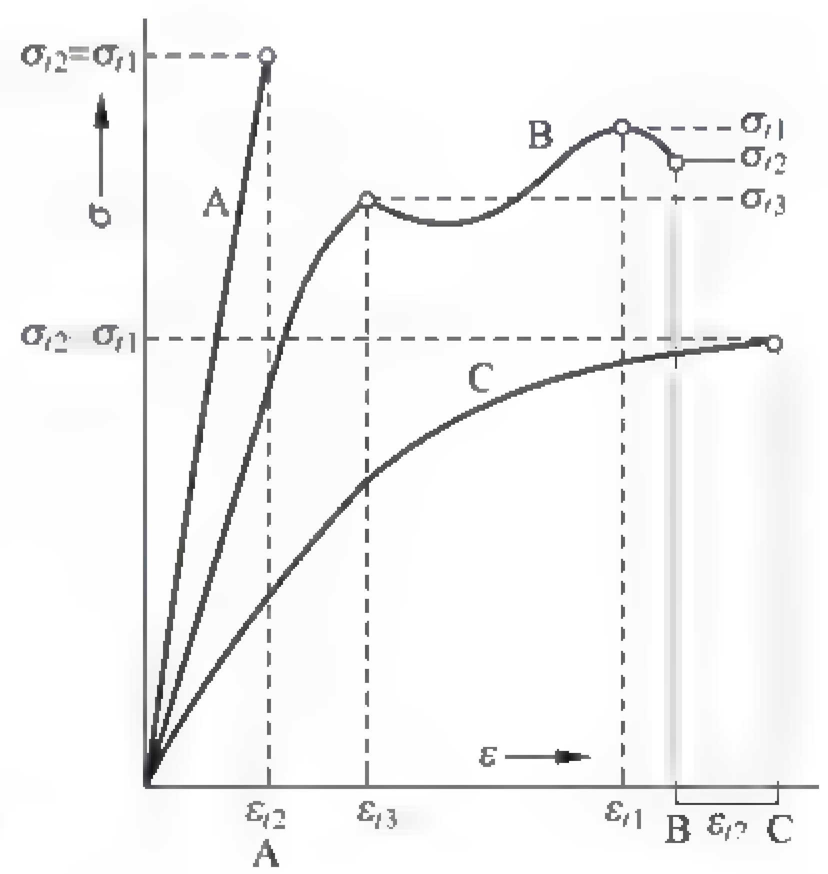


图 3-27 拉伸应力-应变曲线

σ_{t1}—拉伸强度;ε_{t1}—拉伸时的应变;σ_{t2}—断裂应力;ε_{t2}—断裂时的应变;σ_{t3}—屈服应力;ε_{t3}—屈服时的应变

A—脆性材料;B—具有屈服点的韧性材料;C—无屈服点的韧性材料

五、数据处理

(1) 拉伸强度或拉伸断裂应力或拉伸屈服应力(MPa)

$$\sigma_t = \frac{p}{bd} \tag{3-75}$$

式中,p 最大负荷或断裂负荷或屈服负荷(N);b 试样工作部分宽度(mm);d 试样工作部分厚度(mm)。

各应力值在拉伸应力-应变曲线上的位置如图 3-27 所示。

(2) 断裂伸长率 ε_t(%)

$$\varepsilon_t = \frac{L - L_0}{L_0} \tag{3-76}$$

式中，L 试样原始标距(mm)；L_0 试样断裂时标线间距离(mm)。

计算结果以算术平均值表示，σ_t 取三位有效数值，ε_t 取二位有效数值。

六、思考题

改变试样的拉伸速度，对实验结果将产生什么影响？

实验二十九　聚合物的定性鉴别

一、实验目的

1. 了解聚合物燃烧试验和气味试验的特殊现象，借以初步辨认各种聚合物。
2. 掌握钠熔法进行简易的元素定性分析鉴定聚合物的方法。
3. 利用聚合物溶解的规律及溶剂选择的原则，了解并掌握溶解度法对常见聚合物的定性分析。

二、实验原理

聚合物的鉴别，特别对未知聚合物试样的鉴别颇为复杂。聚合物往往需要纯化，即使经纯化的聚合物也往往不能用单一的方法进行鉴别。对于常见的聚合物通常使用红外、质谱、X 射线衍射、气相色谱等仪器可以不同程度的进行定性和定量分析，但仪器比较昂贵，且仪器分析法也不是万能的，而对少量的、组成复杂的聚合物样品，这些仪器分析法往往也有许多局限性，不用化学方法加以验证常常会得出错误的结论。例如红外光谱法，随着衰减全反射技术和远红外光谱法的发展，虽已成为鉴定聚合物的十分有力的工具，但由于红外吸收光谱的加和性，对于未分离去添加剂的聚合物样品，要从它的红外光谱图取得正确的分析结果就比较困难。而分离工作常常是极其麻烦的。另外，由于聚合物难以粉碎和在红外光谱溶剂中的溶解性等方面的问题，制备适于做红外光谱的试样也并非轻而易举。即使衰减全反射红外光谱法也对试样提出了在实际鉴定工作中常常不能满足的要求(如要求试样具有一个平坦光滑的表面)。再如裂解气相色谱法，虽然随着激光裂解装置和居里点裂解装置的出现，已成为鉴定聚合物的有用工具，但方法本身至今还只是经验性的，还不能像红外光谱法那样有标准谱图可供比较。诚然，将补偿式差动量热法(DSC)、热重分析法(TGA)与气体色谱 GC、质谱 MC 联用，即采用所谓"热分析康拜因"或许能快速地同时测定出聚合物、填料、增塑剂、稳定剂等的种类和含量。但对技术上和设备上的要求是很高的，非一般实验室所能解决。为此，基于聚合物的特性，简单地通过外观、在水中的浮沉、燃烧、溶解性和元素分析的方法进行实验室的鉴别是方便易行的。

1. 根据试样的表观鉴别

HDPE、PP、NY 66、NY 6、NY 1010 硬质，表面光滑。LDPE、PVF 质较软，表面光滑，有蜡状感觉。硬 PVC、PMMA 表面光滑，无蜡状感觉。PS 质硬，敲打会发出清脆的"打铃声"。

2. 根据试样的透明程度鉴别

(1) 透明的聚合物：聚丙烯酸酯类、聚甲基丙烯酸酯类、再生纤维素、纤维素酯类和醚

类、聚甲基戊烯类、PC、PS、PVC 及其共聚物。

(2) 半透明的聚合物：尼龙类，PE、PP，缩醛树脂类。透明性往往与样品的厚薄、结晶性、共聚物某些成分的含量等有关。如 EVA 中 PVC 的含量大于 15%可以从半透明变为透明；半透明的聚合物在薄时变为透明；加入填料共混后，透明聚合物变为不透明；结晶可使透明聚合物变为半透明。

3. 根据聚合燃烧试验的火焰及气味鉴别

样品置于火焰边缘(如不立即燃烧，放入火焰中保持 10s)，检验样品燃烧的火焰及气味。图 3 28 为聚合物燃烧试验系统鉴定表。

4. 根据聚合物的密度来鉴别

聚合物的密度差别很大，有些密度比水小，浮于水面，有些密度则为水的 2 倍，因此可以通过密度的测定来鉴别 -些聚合物。表 3 4 为 -般聚合物在 20～25℃时的密度。

表 3-4　一般聚合物在 20～25℃时的密度

范围	聚合物	范围	聚合物
<0.8	硅油 0.75～1.1	1.0～1.2	缩甲醛、苯胺-甲醛树脂、乙酸-丁酸纤维素、聚碳酸酯，1.20
0.8～1.0	橡胶(未硫化)、聚丙烯，0.91	1.2～1.4	聚丙烯酸甲酯，1.22
	橡胶(已硫化)、聚异丁烯、异丁橡胶、高压(低密度)聚乙烯，0.92		氯丁橡胶，1.23～1.28
	丁苯橡胶(未硫化)，0.94		苄基纤维素、玉米纤维，1.25
	杜仲胶，0.95		纤维素三乙酸酯，1.26
	低压(高密度)聚乙烯，0.94～0.98		氯乙烯-丙烯腈共聚物，1.26～1.33
	丁腈橡胶(未硫化)，0.97～1.0		环氧对脂、硅橡胶和硅树脂，约 1.30
1.0～1.2	丁苯和丁腈橡胶(已硫化)，约 1.0		聚硫橡胶，1.3～1.6
	聚甲基丙烯酸异丁酯，1.02		乙酸纤维素(纤维状)，1.32
	尼龙 12、尼龙 11，1.10～1.05		酚醛树脂(无填充料)，1.34
	环化橡胶、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸丙酯和丁酯，1.05～1.06		氯乙烯 乙酸乙烯酯共聚物、磺胺-甲醛树脂、酚醛层压物(纤维或纸质)，约 1.3
	ABS，1.04～1.06		硝化纤维素、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚氯乙烯(无增塑剂)、酚醛树脂(压模件)，1.39～1.40
	尼龙 610，1.09		
	氧茚-茚树脂、尼龙 11、聚乙烯醇缩丁醛，约 1.1		聚氟乙烯，1.39
	聚丙烯腈(纤维状)，1.12～1.18	1.4～1.6	氯化聚氯乙烯，1.44
	尼龙 6，1.13		苯胺-甲醛树脂，约 1.5
	尼龙 66，1.14		黏胶丝，1.52
	乙基纤维、盐酸橡胶、聚乙烯醇缩乙醛，1.15	1.6～2.8	氯化橡胶(65%氯)，1.64
	聚乙酸乙烯酯，1.17～1.19		聚偏氯乙烯、玻璃纤维层压物、聚偏氟乙烯，约 1.7
	聚甲基丙烯酸甲酯，1.19	>1.8	聚三氟氯乙烯，2.12
	聚氨酯、聚乙烯氮茐、聚乙烯醇		四氟乙烯，2.2

5. 根据溶解性试验来鉴别

聚合物的溶解性试验是 -种行之有效的初步试验。聚合物的溶解可简单地理解为由于溶质(聚合物)分子与溶剂分子间的引力导致分子链间的距离增大。聚合物分子的溶解行为

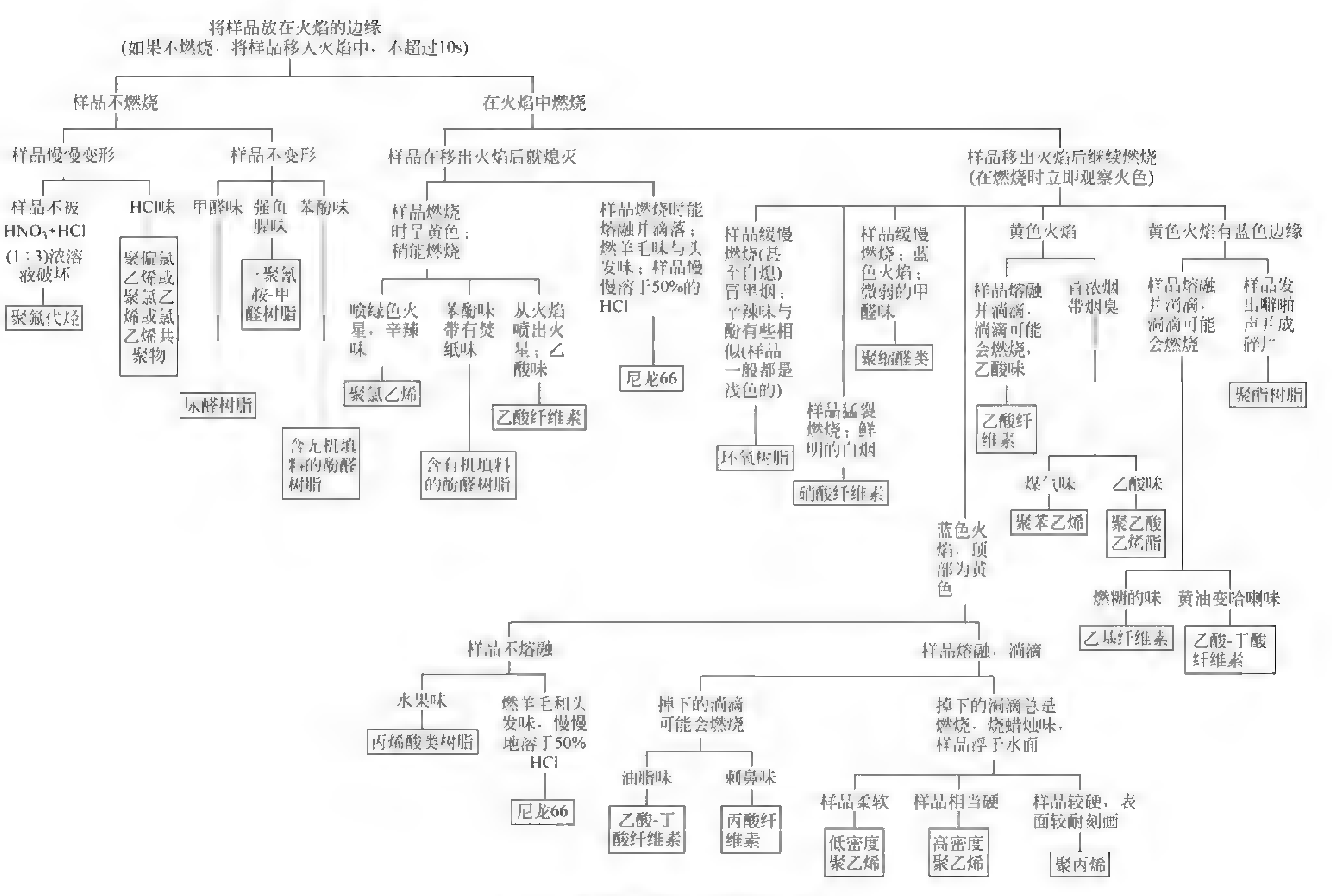


图 3-28 聚合物燃烧试验系统鉴定表

与低分子化合物相比较有许多不同的特点。除化学组成外，聚合物分子的结构形态、链的长短、柔顺性、结晶性、交联度等均对溶解性能有影响。通常，线形聚合物，除聚四氟乙烯等个别外，都能溶于一定的溶剂中。有个别的(如聚酰亚胺等)只能溶于浓的无机酸和无机盐溶液中。交联结构的聚合物除非破坏其交联，都不会溶解，而只能在某些溶剂中溶胀。

由于聚合物的分子链很长，分子与分子间的作用变得突出，一般都不溶于脂肪烃、四氯化碳等非极性溶剂。结晶性聚合物如聚甲醛、聚乙烯、聚丙烯等，以及分子间氢键缔合的聚合物如聚酰胺、聚丙烯腈等，只能溶于极有限的和很特殊的溶剂中。除了聚丙烯酸、聚丙烯酰胺、聚乙烯醇、聚乙二醇、聚甲基丙烯酸、聚乙烯基甲醚、甲基纤维素和聚乙烯丁内酰胺外，其他的聚合物均不溶于水。

试验所用的溶剂量通常是试样体积的 20 倍，最好在回流下溶解，以防止溶剂的挥发，并将前一次溶剂全部除去或用新样品，溶解性试验的依据是选择溶剂的三原则。

在这里，必须强调指出的是溶度参数 δ 并不是相容性的唯一因素，由于氢键引起的强分子间作用力能改变或显著地改变仅仅基于溶度参数所预言的溶解性。如果将溶剂根据它们形成氢键的能力再仔细地分为：强氢键溶剂(如醇、氨、酸)，中等氢键溶剂(如酯、醚、酮)，弱氢键或低内聚能溶剂(如烷烃及其卤素、硝基、氰的衍生物)，便可达更高的准确性。

在进行溶解性试验时，必须充分认识聚合物在溶剂中的溶解特点，即聚合物的分子量越大，它在溶剂中的溶解速度就越慢，相对分子质量在十万至百万的需要 1～2d 才全部溶解。分子量更大需要的时间更长。在溶解过程中，聚合物首先出现溶胀现象，然后才溶解。交联聚合物在有些溶剂中也会溶胀，但不会溶解或只有一小部分交联度不大的分子会溶解。因此必须很好地识别这种溶胀现象是由于交联结构造成的还是属于溶解过程中的一个暂时现象，将样品剪切或研磨成小片、粉末或小颗粒，使它们与溶剂接触面增大，将有助于加速溶解。提高溶剂的温度也会加速聚合物的溶胀和溶解，但必须密切注意加热的温度，区分由于聚合物熔融引起的假溶与聚合物真正的溶解。图 3-29 为聚合物溶解性能鉴别表。

要区别聚丙烯和聚乙烯，将样品投入聚苯乙烯单体中，聚丙烯会漂浮在苯乙烯单体中，而聚乙烯不能漂浮在苯乙烯单体中。

6. 根据元素定性分析来鉴别

很多聚合物都含有相同的几种元素，因此元素分析只起一部分的样品分类作用，或在配合其他试验方法(如溶解性试验和燃烧试验)时提供一些结构上的信息。一般只需分析样品中的杂元素即可。通常杂元素的鉴别可以采用经典的钠熔法，将约 0.05g 干燥的聚合物放入一支软质玻璃小试管内，加进一绿豆粒大小的新切的金属钠，加热数分钟直到试管底部呈暗红色。冷却后，小心地加入几滴乙醇以消耗残余的钠。再慢慢加热试管除去乙醇，而后用强火加热至暗红色，趁热将试管浸入盛有半杯蒸馏水的小烧杯中(约 20mL)。用玻璃棒搅动破碎的试管，然后滤出溶液，并将它分成若干份，按下列试验步骤，分别检测硫、氯、氟、氮和磷。

(1) 硫：将 1mL 滤液用乙酸酸化并加入几滴乙酸铅溶液，出现黑色沉淀表明有硫；在另一份滤液中加 2 滴亚硝基铁氰化钠溶液，如有硫存在就出现明显的紫红色。

(2) 氯：将 1mL 滤液与稀硝酸一起煮沸，加入硝酸银溶液，如出现白色沉淀并可溶于氢氧化铵，表明有氯存在(溴或碘产生黄色沉淀)。

(3) 氟：将 1mL 滤液用乙酸酸化，加热至沸腾，冷却后加入 2 滴饱和氯化钙溶液，如果

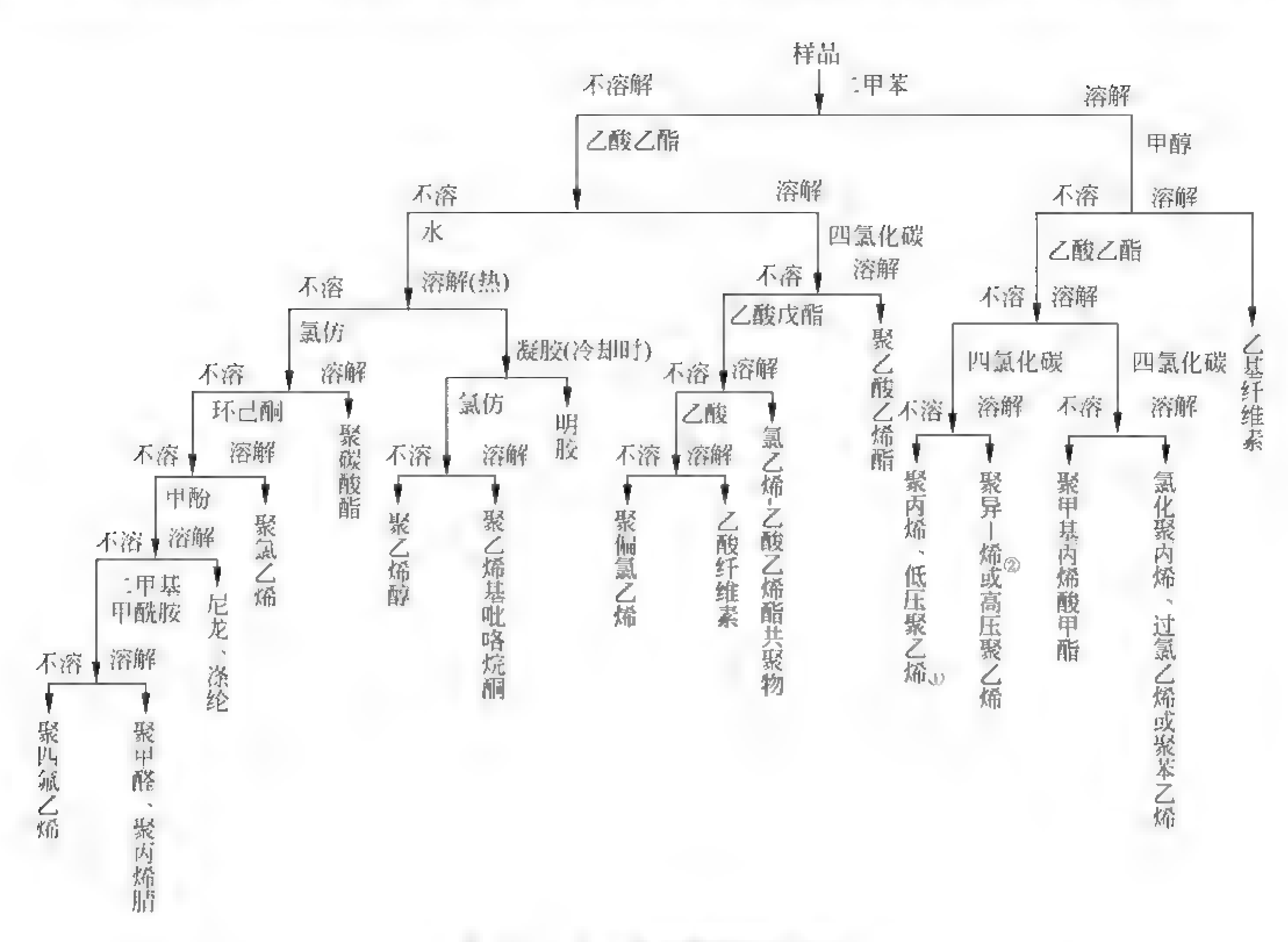


图 3-29 聚合物溶解性能鉴别表

① 鉴别聚丙烯和聚乙烯可用如下方法：在洁净的硬质小试管中，放入 5mg 左右 PP，用小火加热试管底部，样品裂解后放冷，加 1 滴浓盐酸，再加 10 滴 1% 对二甲氨基苯甲醛甲醇溶液，出现紫红色，放置片刻后颜色加深，再加 0.5mL 左右的浓盐酸颜色变淡，用 PE 做上述试验，不出现紫红色。应用本法时应注意下列几点。

(a) 此法适用于各种牌号的 PP 粒料，各种 PP 制件，以及实验室制备的等规 PP、无规 PP 均显正反应。而各种 PE 及添加 PP 常用的助剂的 PE 均显负反应，用 ziegler-Natta 催化剂的残渣做本试验也显负反应。

(b) 裂解程度应控制少一些，若裂解程度很深，而加入对二甲氨基苯甲醛甲醇溶液后放置的时间又很长，则高压 PE 也可能出现淡紫红色。试验用的试管玻璃成分对本试验灵敏度也有所影响。

(c) 本试验应用于某些其他聚合物也产生颜色，但显色情况有明显的差别。

② 磷钼酸铵 [$(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$] 微热可使沉淀生成较快，但加热至 50℃ 以上时，没有磷存在也会有沉淀产生，应引起注意。

有氟存在即生成胶状沉淀悬浮于溶液中；另一种检测氟的办法是采用锆-茜素试纸，红色试纸上出现黄色表明有氟。

(4) 氮：在 1mL 滤液中加入 2 滴新鲜的饱和硫酸亚铁溶液，煮沸 1min，如有硫存在，滤去硫化铁沉淀。待滤液冷却后，再加入 1 滴 5% 的硫酸铁溶液，并用稀盐酸酸化直到氢氧化铁恰好溶解。如有氮存在，会有蓝绿色展开，过一会就会变成普鲁士蓝沉淀。

(5) 磷：将一份滤液用浓硝酸酸化，加入几滴钼酸铵溶液，加热至沸腾，若有磷存在（酪素树脂）就形成黄色沉淀。

(6) 硅：将 30～50mg 的样品与 100mg 无水碳酸钠和 10mg 过氧化钠在铂或镍制的小坩埚中混合均匀，然后在火上加热使之熔化。冷却后，将坩埚中的物质溶于数滴水中，并迅速加热至沸腾，用稀硝酸中和，然后加入 1 滴钼酸铵并加热之，待溶液冷却后，加入 1 滴联苯

胺溶液(50mg 联苯胺溶于10mL的5%乙酸中,再用水稀释至100mL)和1滴饱和乙酸钠水溶液。如有蓝色出现,表明样品中含硅。

(7) 氧:目前还没有一种简单和直接的方法来检测氧。

含有除碳、氢、氧以外元素的聚合物,可根据其所含元素,可能分属于表3 5中的各类聚合物。显色情况和鉴别见表3 6和表3 7。

表 3-5 按聚合物中所含杂元素的分类

杂元素					
卤素	氮	硫	硅	氮、硫	氮、硫、磷
聚氯乙烯	聚酰胺	聚硫橡胶	有机硅	硫脲综合物	酪朊树脂
氯乙烯-偏氯乙烯共聚物	聚酰亚胺	硫化橡胶	聚硅氧烷	硫酰胺缩合物	
氯化橡胶	聚氨酯				
聚氟代烃	聚脲				
橡胶盐酸盐	氨基塑料				
	聚丙烯腈及其共聚物				
	聚乙烯咔唑				
	聚乙烯吡咯烷酮				
	硝酸纤维素				

表 3-6 一些聚合物的显色情况

样品名称	加浓盐酸后	加1%对二甲氨基苯甲醛甲醇溶液后	再加浓盐酸后	加蒸馏水后
聚丙烯	淡黄色～黄褐色	鲜艳的紫红色	颜色变淡	颜色变淡
聚乙烯	无色～淡黄色	无色～淡黄色	无色	无色
聚甲基丙烯酸甲酯	黄棕色	蓝色	紫红色	变淡
聚碳酸酯	红色～紫红色	蓝色	紫红色～红色	蓝色
聚苯乙烯	无色	无色	无色	乳白色
尼龙66	淡黄色	深紫红色	棕色	乳紫红色
环氧树脂(固化)	无色	紫红色	淡紫红色～乳粉红色	变淡
环氧树脂(未固化)	无色	微浑浊	乳白色～乳粉红色	乳白色
涤纶	无色	乳白色	乳白色	乳白色
醋酸纤维素	棕褐色	棕褐色	棕褐色	淡棕褐色
酚醛树脂	无色	微浑浊	乳白色～粉红色	乳白色
不饱和醇酸树脂(固化)	无色	淡黄色	微浑浊	乳白色
聚甲醛	无色	淡黄色	淡黄色	变得更淡

表 3-7 常用橡胶的简易鉴别(显色情况)

橡胶品种	对二甲基胺苯甲醛		溴酚蓝和酸性间苯胺黄
	原来颜色	加热后颜色	
空白	淡黄	淡黄	绿色
天然橡胶	褐色	紫蓝	绿色
丁苯橡胶	黄绿	绿色	绿色

续表

橡胶品种	对二甲基胺苯甲醛		溴酚蓝和酸性间苯胺黄
	原来颜色	加热后颜色	
丁腈橡胶	橙红	红色	绿色
氯丁橡胶	黄色	淡黄绿	红色
异丁橡胶	黄色	淡蓝绿	绿色
聚氯乙烯胶	黄色	黄色	红色
聚乙酸乙烯	黄色	淡黄色	黄色

注：试验方法是把橡胶样品进行热裂解，在裂解后的蒸馏液中先加入对二甲基胺苯甲醛指示剂，然后加入溴酚蓝与酸性间苯胺黄混合指示剂，即分别产生不同的颜色。

三、主要仪器和试剂

电炉，水浴，油浴，试管 10 支，烧杯，玻璃棒等。

四、实验步骤

(1) 做已知样品的燃烧试验、溶解度试验，训练基本操作。

(2) 取两种给定的未知样品，通过观察外观，初测其密度范围，通过燃烧观察火焰颜色及辨别其气味，结合溶解性的试验鉴定其是何种聚合物。

五、思考题

(1) 为什么要同时做燃烧试验和溶解度试验？

(2) 试剂和聚合物之间溶度参数相近就足以保证两者相溶吗？在什么情况下，可应用溶度参数相近的原则来判别聚合物的溶解性能？

(3) 晶态与非晶态的聚合物溶解过程有何区别？



综合及设计性实验

综合、设计性实验是实验研究中的一个重要组成部分，是在现有科学理论基础上进行探索创新，是培养学生综合、创新思维必不可少的环节。

开设综合性实验的目的在于对学生综合能力的培养。进一步拓宽学生的学习空间，发掘学生的潜能，培养学生的创新能力。通过综合性实验的训练，使学生可以在单体和引发剂的纯化、高分子合成，聚合物性能表征等各个环节上亲自动手，建立起从小分子到大分子的合成，从材料制备到性能表征以及应用的全流程观念，完整地认识聚合物材料。设计性实验可以使学生在文献查阅、文献综合整理、实验步骤拟定、实验准备、实验操作、实验数据综合整理、综合协调等方面能得到很好的锻炼。与传统实验相比，更能调动学生的积极性和自主性。给学生一个机会，学生能自己进行实验设计、实验实施、观察和总结实验。从而使学生在完成实验的同时，得到了综合素质和技能的培养。学生在完成实验设计和实施的过程中，能更透彻的理解理论课所讲授的知识，并运用到实验设计之中。

实验三十　甲基丙烯酸甲酯聚合物的制备及性能测试

一、实验目的

1. 进一步掌握自由基聚合反应机理与技术，达到理论与实际应用相结合。
2. 从反应物的纯化、到聚合物的合成及性能表征等方面来认识聚合物。

二、方法与内容

1. 甲基丙烯酸甲酯的精制

详细操作参见第一章第四节分离与纯化部分。

2. 偶氮二异丁腈的精制

详细操作参见第一章第四节分离与纯化部分。

3. 甲基丙烯酸甲酯预聚体的制备

详细操作参见实验一：甲基丙烯酸甲酯的本体聚合。

4. 有机玻璃薄板的成型

将作为模板的两块玻璃板洗净，干燥，将橡皮条涂上聚乙烯醇糊，置于亮玻璃板之间使其粘合起来，注意在一角留出灌浆口，然后用夹子在四边将模板夹紧。

将聚合液仔细倒入玻璃夹板模具中，在60～65℃水浴中，恒温2h。

将玻璃夹板模具放入烘箱中，升温至95～100℃，保持1h，撤除夹板，即得到一透明光洁的有机玻璃薄板。

5. 黏度法测定甲基丙烯酸甲酯的相对分子质量

准确称取一定量的聚甲基丙烯酸甲酯样品，以丙酮为溶剂，用容量瓶配制成浓度为0.1～1.0g/dL的溶液。其他详细操作参见实验十八：黏度法测定聚合物的相对分子质量。

6. 甲基丙烯酸甲酯温度变形曲线的测定

详细操作参见实验二十七：聚合物热谱分析。

三、实验结论及报告要求

规范整理数据，完成综合性实验的详细报告。

实验三十一　制备聚乙酸乙烯酯乳液(白乳胶)的实验设计

一、实验目的

1. 掌握自由基乳液聚合反应机理与技术，达到理论与实际应用相结合。

2. 掌握聚合配方和聚合条件，在确定体系组成、配方设计及用量等方面得到初步锻炼。

3. 对聚合工艺条件的设置有所了解，进一步掌握聚合体系的单体配比及各个组分的作用，聚合温度和反应时间等因素的确定方法。

4. 掌握乳液聚合的实验技术，制备乙酸乙烯酯乳液。

二、实验背景

醋酸乙烯酯乳液聚合产物(白乳胶)，广泛应用于建材、纺织、涂料等领域，主要作为漆、涂料黏合剂使用，既要具有较好的黏结性，而且要求黏度低、固含量高、乳液稳定。

醋酸乙烯酯胶的制备通常在装有回流冷凝管的搅拌反应器中进行，加入乳化剂、引发剂水溶液和单体后，一边进行搅拌，一边加热便可制得乳液。乳液聚合温度一般控制在70～90℃之间，pH为2～6。由于醋酸乙烯酯聚合反应放热较大，反应温度上升显著，一次投料法要想获得高浓度的稳定乳液比较困难，故一般采用分批加入引发剂或者单体的方法。乙酸乙烯酯乳液聚合机制与一般乳液聚合机制相似，但是由于乙酸乙烯酯在水中有较高的溶

解度，而且容易水解，产生的乙酸会干扰聚合；同时，乙酸乙烯酯自由基十分活泼，链转移反应显著。因此，除了乳化剂，醋酸乙烯酯乳液中一般还加入聚乙烯醇来保护胶体。

三、实验设计方案（要求学生自主完成）

(1) 目标产物：乙酸乙烯酯乳液（白乳胶）。

(2) 提示：采用自由基聚合机理和乳液聚合的实施方法。反应装置为常规乳液聚合装置。

(3) 要求：根据目标产物，通过文献查阅，总结给出聚合机理，具体聚合实施方法；拟定实验方案，确定聚合配方，确定聚合装置及主要仪器，画出聚合装置简图；给出主要试剂的物理常数、实验注意事项等。

四、设计方案及实验报告

(1) 设计方案：要求给出包括实验目的、实验原理、主要试剂的物理常数、主要试剂用量、拟定实验方案及步骤，相关参考文献等在内的设计方案。

(2) 实验报告：按照标准实验报告格式给出实验报告。包括实验目的、实验原理、主要试剂的物理常数、主要试剂用量、实际操作步骤，实验结论和实验讨论等。

参考文献

[1] 复旦大学高分子系高分子科学研究所. 高分子实验技术[M]. 上海：复旦大学出版社，1996.
[2] 韩哲文. 高分子科学实验[M]. 上海：华东理工大学出版社，2005.
[3] 殷勤俭，周歌，江波. 现代高分子科学实验[M]. 北京：化学工业出版社，2012.
[4] 何卫东，金邦坤，郭丽萍. 高分子化学实验[M]. 2版. 合肥：中国科学技术大学出版社，2012.
[5] 潘祖仁. 高分子化学[M]. 5版. 北京：化学工业出版社，2011.
[6] 李青山. 微型高分子化学实验[M]. 北京：化学工业出版社，2009.
[7] 董炎明. 高分子科学简明教程[M]. 2版. 北京：科学出版社，2014.
[8] 梁晖，卢江. 高分子化学实验[M]. 2版. 北京：化学工业出版社，2012.
[9] 张兴英，李齐方. 高分子科学实验[M]. 2版. 北京：化学工业出版社，2007.
[10] 李谷，符若文. 高分子物理实验[M]. 2版. 北京：化学工业出版社，2015.
[11] 华幼卿，金日光. 高分子物理[M]. 4版. 北京：化学工业出版社，2013.
[12] 何曼君，张红东，陈维孝，等. 高分子物理[M]. 3版. 上海：复旦大学出版社，2007.



表 1　常见单体的物理常数

单体	相对分子质量	密度/(g/mL)，(20℃)	熔点/℃	沸点/℃	折光指数(20℃)
乙烯	28.05	0.384(−10℃)	−169.2	−103.7	1.363(−100℃)
丙烯	42.07	0.5193(−20℃)	−185.4	−47.8	1.3567(−70℃)
异丁烯	56.11	0.5951	−185.4	−6.3	1.3962(−20℃)
丁二烯	54.09	0.6211	−108.9	−4.4	1.429(−25℃)
异戊二烯	68.12	0.6710	−146	34	1.4220
氯乙烯	62.50	0.9918(−15℃)	−153.8	−13.4	1.380
乙酸乙烯酯	86.09	0.9317	−93.2	72.5	1.3959
丙烯酸甲酯	86.09	0.9535	<−70	80	1.3984
丙烯酸乙酯	100.11	0.92	−71	99	1.4034
丙烯酸正丁酯	128.17	0.898		145	1.4185
甲基丙烯酸甲酯	100.12	0.9440	−48	100.5	1.4142
甲基丙烯酸正丁酯	142.20	0.894		160～163	1.423
丙烯酸羟乙酯	116.12	1.10		92(1.6kPa)	1.4500
甲基丙烯酸羟乙酯	130.14	1.196		135～137(9.33kPa)	
二甲基丙烯酸乙二醇酯	198.2	1.05			
丙烯腈	53.06	0.8086	−83.8	77.3	1.3911
丙烯酰胺	71.08	1.122(−30℃)	84.8	125(3.33kPa)	
苯乙烯	104.15	0.90	−30.6	145	1.5468
2-乙烯基吡啶	104.14	0.975		48～50(1.46kPa)	1.549
4-乙烯基吡啶	105.14	0.976		62～65(3.3kPa)	1.550

续表

单体	相对分子质量	密度/(g/mL),(20℃)	熔点/℃	沸点/℃	折光指数(20℃)
顺丁烯二酸酐	98.06	1.48	52.8	200	
乙烯基吡咯烷酮	113.16	1.25			1.53
环氧丙烷	58	0.830		34	
环氧氯丙烷	92.53	1.181	−57.2	116.2	1.4375
四氢呋喃	72.11	0.8818		66	1.4070
己内酰胺	113.16	1.02	70	139(1.67kPa)	1.4784
己二酸	146.14	1.366	153	265(13.3kPa)	
癸二酸	202.3	1.2705	134.5	185～195(4kPa)	
邻苯二甲酸酐	148.12	1.527(4℃)	130.8	284.5	
己二胺	116.2		39～40	100(2.67kPa)	
癸二胺	144.3				
乙二醇	62.07	1.1088	−12.3	197.2	1.4318
双酚 A	228.2	1.195	153.5	250(1.73kPa)	
甲苯二异氰酸酯	174.16	1.22	20～21	251	

表 2 常见聚合物的溶剂和沉淀剂

聚合物	溶剂	沉淀剂
聚丁二烯	脂肪烃、芳烃、卤代烃、四氢呋喃、高级酮和酯	醇、水、丙酮、硝基甲烷
聚乙烯	甲苯、二甲苯、十氢化萘、四氢化萘	醇、丙酮、邻苯二甲酸甲酯
聚丙烯	环己烷、二甲苯、十氢化萘、四氢化萘	醇、丙酮、邻苯二甲酸甲酯
聚异丁烯	烃、氯代烃、四氢呋喃、高级脂肪醇和酯、二硫化碳	低级酮、低级醇、低级酯
聚氯乙烯	丙酮、环己酮、四氢呋喃	醇、己烷、氯乙烷、水
聚四氟乙烯	全氟煤油(350℃)	大多数溶剂
聚丙烯酸	乙醇、二甲基甲酰胺、水、稀碱溶液、三氧六环/水(8∶2)	脂肪烃、芳香烃、丙酮、二氧六环
聚丙烯酸甲酯	丙酮、丁酮、苯、甲苯、四氢呋喃	甲醇、乙醇、水、乙醚
聚丙烯酸乙酯	丙酮、丁酮、苯、甲苯、四氢呋喃、甲醇、丁醇	脂肪醇(C≥5)、环己醇
聚丙烯酸丁酯	丙酮、丁酮、苯、甲苯、四氢呋喃、丁醇	甲醇、乙醇、乙酸乙酯
聚甲基丙烯酸	乙醇、水、稀碱溶液、盐酸(0.02mol/L,30℃)	脂肪烃、芳香烃、丙酮、羧酸、酯
聚甲基丙烯酸甲酯	丙酮、丁酮、苯、甲苯、四氢呋喃、氯仿、乙酸乙酯	甲醇、石油醚、己烷、环己烷
聚甲基丙烯酸乙酯	丙酮、丁酮、苯、甲苯、四氢呋喃、乙醇(热)	异丙醚
聚甲基丙烯酸异丁酯	丙酮、乙醚、汽油、四氯化碳、乙醇(热)	甲酸、乙醇(冷)

续表

聚合物	溶剂	沉淀剂
聚甲基丙烯酸正丁酯	丙酮、丁酮、苯、甲苯、四氢呋喃、己烷、正己烷	甲酸、乙醇(冷)
聚乙酸乙烯酯	丙酮、苯、甲苯、氯仿、四氢呋喃、二氧六环	无水乙醇、己烷、环己烷
聚乙烯醇	水、乙二醇(热)、丙三醇(热)	烃、卤代烃、丙酮、丙醇
聚乙烯醇缩甲醛	甲苯、氯仿、2-氯乙醇、苯甲醇、四氢呋喃	脂肪烃、甲醇、乙醇、水
聚丙烯酰胺	水	醇类、四氢呋喃、乙醚
聚甲基丙烯酰胺	水、甲醇、丙酮	酯类、乙醚、烃类
聚 *N*-异丙基丙烯酰胺	水(冷)、苯、四氢呋喃	水(热)、正己烷
聚 *N*,*N*-二甲基丙烯酰胺	甲醇、水(40℃)	水(溶胀)
聚甲基乙烯基醚	苯、氯代烃、正丁醇、丁酮	庚烷、水
聚丁基乙烯基醚	苯、氯代烃、正丁醇、丁酮、乙醚、正庚烷	乙醇
聚丙烯腈	*N*,*N*-二甲基甲酰胺、乙酸酐	烃、卤代烃、酮、醇
聚苯乙烯	苯、甲苯、氯仿、环己烷、四氢呋喃、苯乙烯	醇、酚、己烷、丙酮
聚 2-乙烯基吡啶	氯仿、乙醇、苯、四氢呋喃、二氧六环、吡啶、丙酮	甲苯、四氯化碳
聚 4-乙烯基吡啶	甲醇、苯、环己酮、四氢呋喃、吡啶、丙酮/水(1∶1)	石油醚、乙醚、丙酮、乙酸乙酯、水
聚乙烯基吡咯烷酮	(溶解性依赖于是否含少量水)氯仿、甲醇、乙醇	烃类、四氯化碳、乙醚、丙酮、乙酸乙酯
聚氧化乙烯	苯、甲苯、甲醇、乙醇、氯仿、水(冷)、乙腈	水(热)、脂肪烃
聚氧化丙烯	芳香烃、氯仿、醇类、酮	脂肪烃
双酚 A 型聚碳酸酯	苯、氯仿、乙酸乙酯	
聚对苯二甲酸乙二醇酯	苯酚、硝基苯(热)、浓硫酸	醇、酮、醚、烃、卤代烃
聚芳香砜	*N*,*N* 二甲基甲酰胺	甲醇
聚氨酯	苯酚、甲酸、*N*,*N*-二甲基甲酰胺	饱和烃、醇、乙醚
聚硅氧烷	苯、甲苯、氯仿、环己烷、四氢呋喃	甲醇、乙醇、溴苯
聚酰胺	苯酚、硝基苯酚、甲酸、苯甲醇(热)	烃、脂肪醇、酮、醚、酯
三聚氰胺甲醛树脂	吡啶、甲醛水溶液、甲酸	大部分有机溶剂
天然橡胶	苯	甲醇
丙烯腈-甲基丙烯酸甲酯共聚物	*N*,*N*-二甲基甲酰胺	正己烷、乙醚
苯乙烯-顺丁烯二酸酐共聚物	丙酮、碱水(热)	苯、甲苯、水、石油醚
聚 2,6-二甲基苯醚	苯、甲苯、氯仿、二氯甲烷、四氢呋喃	甲醇、乙醇
苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物	苯、甲苯、丁酮、四氯化碳	甲醇、石油醚

表 3　常见溶剂的物理常数

溶剂	相对分子质量	介电常数(20℃)	沸点/℃	密度/(g/mL)(20℃)	折射率	表面张力/(10^{-3}N/m)(20℃)	黏度/(10^{-3}Ps·s)(20℃)	水中溶解度/(W%)(20℃)
乙酸	60.05	6.15	117.9	1.048	1.3716	27.8	1.30(18℃)	∞
乙腈	41.05	36.0	81.6	0.786	1.3442	29.3	0.345(25℃)	∞
丙酮	58.08	21.45	56.2	0.791	1.3588	23.32	0.358	∞
苯	78.11	2.284	80.1	0.879	1.5011	28.87	0.654	0.07
苯甲醇	108.14	13.5	205.4	1.045	1.5404	39.96	6.5	3.5
正丁醇	74.12	17.4	117.9	0.810	1.3992	24.8	2.8	7.81
丁酸	88.12	2.97	168.5	0.958	1.3980	26.8	1.540	∞
正丁胺	73.14	5.3	77.8	0.741	1.4031	19.7		∞
二硫化碳	76.14	2.65	46.3	1.263	1.6280	26.75	0.363	0.3
四氯化碳	153.82	2.205	76.8	1.549	1.4601	32.25	0.969	0.08
氯乙酸	94.5	20	187.8	1.403	1.4351(55℃)	35.4(25.7℃)		易溶
氯苯	112.56	5.59	131.68	1.106	1.5241	33.25	0.801	0.05
氯仿	119.38	4.785	61.2	1.489	1.4458	27.2	0.566	0.815
乙醚	74.12	4.24	34.5	0.714	1.3527	17.1	0.242	6.896
N,N-二甲基甲酰胺	73.10	37.6	153.0	0.949	1.4292		0.85	∞
二氯乙烷	99.0	10.45	83.5	1.253	1.4447	32.23	0.84	0.842
环己烷	84.0		81	0.779	1.426			
L,4-丁二醇	90.12	31.1	228	1.017	1.4445		89.1	∞
L,4-二氧六环	88.11	3.25	101.3	1.034	1.4224	33.74	1.37	∞
丙醚	102.18	3.4	90.1	0.749	1.3809	20.53	0.42	0.51
乙醇	46.07	25.00	78.3	0.789	1.3616	22.32	1.194	∞
乙醇胺	61.08	37.7	171.1	1.016	1.4539	48.9	24.1	∞
乙酸乙酯	88.011	6.4	76.8	0.901	1.3724	23.95	0.452	8.7

续表

溶剂	相对分子质量	介电常数(20℃)	沸点/℃	密度/(g/mL)(20℃)	折射率	表面张力/(10^{-3}N/m)(20℃)	黏度/(10^{-3}Ps·s)(20℃)	水中溶解度/(W%)(20℃)
乙二胺	60.11	12.9	116.5	1.900	1.4568			易溶
乙二醇	62.07	38.66	197.9	1.114	1.4318	46.49	21	∞
甲酸	46.03	58.1	100.7	1.220	1.3714	37.6	1.804	∞
甲酰胺	45.04	111.5	210	1.133	1.4475	58.35	37.64	∞
甘油	92.10	41.14	290	1.261	1.4740	63.4	1.410	∞
正己烷	86.18	1.890	68.74	0.659	1.3749	18.42	0.31	0.014
正己醇	102.18	13.75	157.5	0.820	1.4174	26.55	5.32	0.58
异戊醇	88.15	14.7	132.0	0.809	1.4967	24.32	4.3	2.85
甲醇	32.04	32.35	64.5	0.791	1.3286	22.55	0.5945	∞
甲乙酮	72.11	18.51	79.6	0.805	1.3785	24.50	0.448	27.83
二甲亚砜	78.13	46.7	189	1.104	1.4783			∞
硝基苯	123.11	35.96	210.9	1.203	1.5524	43.35	1.98	0.19
硝基甲烷	61.04	38.2	100.0	1.130	1.3819	36.98	0.66	9.7
1 丙醇	60.10	20.81	97.2	0.804	1.3856	23.70	2.26	∞
2-丙醇	60.10	18.62	82.4	0.7864	1.3771	21.35	2.43	∞
1,3 丙二醇	76.10	35.0	214.7	1.0538	1.4297	45.62		∞
吡啶	79.10	13.3	115.58	0.9832	1.5094	37.25	0.96	∞
硫酸	98.08	101	338	1.83		55.1	25.4	∞
四氢呋喃	72.11	7.35	66	0.8818	1.4070		0.55	∞
甲苯	92.14	2.335	110.62	0.8669	1.4969	28.52	0.587	0.047
三氯乙酸	163.39	4.5	197.55	1.62	1.4603(61℃)	27.8(80.2℃)		易溶
三乙醇胺	149.19		360	1.1242				∞
三氟乙酸	114.02	8.22(17℃)	72.4	1.5351				
水	18.04	80.37	100	0.9970	1.3325	73.5	0.01002	

表 4 常见引发剂的重要参数

引发剂	反应温度/℃	溶剂	分解速率常数 k_d/s^{-1}	半衰期 $t_{1/2}$/h	分解活化能数 k_d/s^{-1}	储存温度/℃	一般使用温度/℃
过氧化苯甲酰	49.4	苯乙烯	5.28×10^{-7}	364.5	124.3	25	60～100
	61.0		2.58×10^{-7}	74.6			
	74.8		1.83×10^{-6}	10.5			
	100.0		4.58×10^{-6}	0.42			
	60.0	苯	2.0×10^{-6}	96.0			
	80.0		2.5×10^{-6}	7.7			
	85.0		8.9×10^{-6}	2.2			
过氧化二(2-甲基苯甲酰)	50	苯乙酮	6.0×10^{-6}	3.2	113.8	5	
	70		9.02×10^{-6}	2.1			
	80		2.15×10^{-6}	0.09			
过氧化二(2,4-二氯苯甲酰)	34.8	苯乙烯	3.88×10^{-5}	49.6	117.6	20	30～80
	49.4		2.39×10^{-5}	8.1			
	61.0		7.78×10^{-5}	2.5			
	74.0		2.78×10^{-4}	0.69			
	100		4.17×10^{-3}	0.046			
过氧化二月桂酰	50	苯	2.19×10^{-6}	88	127.2	25	60～120
	60		9.17×10^{-6}	21			
	70		2.86×10^{-5}	6.7			
过氧化二碳酸二环己酯	50	苯	5.4×10^{-5}	3.6		5	
过氧化二碳酸二异丙酯	40	苯	6.39×10^{-6}	30.1	117.6	−10	
	54		5.0×10^{-6}	3.85			
过氧化特戊酸叔丁酯	50	苯	9.77×10^{-6}	19.7	119.7	0	
	70		1.24×10^{-4}	1.6			
	85		7.64×10^{-4}	0.25			
过氧化苯甲酸叔丁酯	100		1.07×10^{-5}	18	145.2	20	
	115		6.22×10^{-5}	3.1			
	130		3.50×10^{-4}	0.6			
叔丁基过氧化氢	154.5		4.29×10^{-6}	44.8	170.7	25	20～60（与还原剂一起使用）
	172.3		1.09×10^{-6}	17.7			
	182.6		3.1×10^{-5}	6.2			
异丙苯过氧化氢	125		9.0×10^{-6}	21	101.3	25	
	139		3.0×10^{-6}	6.4			
	182		6.5×10^{-5}	3.0			
过氧化二异丙苯	115		1.56×10^{-6}	12.3	170.3	25	120～150
	130		1.05×10^{-5}	1.8			
	145		6.86×10^{-4}	0.3			
偶氮二异丁腈	70	甲苯	4.0×10^{-5}	4.8	121.3	10	50～90
	80		1.55×10^{-4}	1.2			
	90		4.86×10^{-4}	0.4			
	100		1.60×10^{-3}	0.1			

续表

引发剂	反应温度/℃	溶剂	分解速率常数 k_d/s^{-1}	半衰期 $t_{1/2}/h$	分解活化能数 k_d/s^{-1}	储存温度/℃	一般使用温度/℃
偶氮二异庚腈	69.8 80.2	苯	1.98×10^{-4} 7.1×10^{-4}	0.97 0.27	121.3	0	20～80
过硫酸钾	50 60 70	0.1M KOH	9.1×10^{-7} 3.16×10^{-6} 2.33×10^{-6}	212 61 8.3	140	25	50 (与还原剂一起使用)

表 5　某些单体和聚合物的密度及折光率

单体名称	密度/(g/mL)(25℃)			折光指数(20℃)	
	单体	聚合物	体积变化/%	单体	聚合物
氯乙烯	0.901	1.406	34.4	1.380(15℃)	1.5415(15℃)
丙烯腈	0.800	1.17	31.0	1.3888(25℃)	1.518(25℃)
偏二溴乙烯	2.178	3.053	28.7		
偏二氯乙烯	1.213(20℃)	1.71(20℃)	28.6	1.424	1.625
溴乙烯	1.512	2.075	27.3		
甲基丙烯腈	0.800	1.10	27.0	1.401(25℃)	1.520(25℃)
丙烯酸甲酯	0.952	1.223	22.1	1.4021	1.4725
乙酸乙烯酯	0.934	1.191	21.6	1.3966	1.4667
甲基丙烯酸甲酯	0.940	1.179	20.6	1.4147	1.492
琥珀酸二烯丙酯	0.156	1.30	18.8		
甲基丙烯酸乙酯	0.911	1.11	17.8	1.4143	1.435
马来酸二烯丙酯	1.077	1.30	17.2		
丙烯酸乙酯	0.919	1.095	16.1	1.4068	1.4685
丙烯酸正丁酯	0.894	1.055	15.2	1.4190	1.4634
甲基丙烯酸正丙酯	0.902	1.06	15.0	1.4191	1.484
苯乙烯	0.905	1.062	14.5	1.5438	1.5935
甲基丙烯酸正丁酯	0.889	1.055	14.3	1.4239	1.4831
异戊二烯	0.6810	0.906	24.8	1.4220	1.4220

表 6　常见高聚物晶态与非晶态的密度

聚合物	密度/(g/cm³)		聚合物	密度/(g/cm³)	
	ρ_c	ρ_a		ρ_c	ρ_a
高密度聚乙烯	1.10	0.85	聚碳酸酯	1.31	1.20
全同聚丙烯	0.94	0.85	聚乙烯醇	1.35	1.25
等规聚苯乙烯	1.12	1.05	聚甲基丙烯酸甲酯	1.23	1.17
聚氯乙烯	1.52	1.39	全同聚丁烯-1	0.95	0.87
聚甲醛	1.51	1.22	天然橡胶	1.00	0.91
尼龙-6	1.23	1.08	聚异丁烯	0.94	0.86
尼龙-66	1.22	1.07	顺-聚丁二烯	1.02	0.89
聚对苯二甲酸乙二酯	1.46	1.34	反-聚丁二烯	1.01	0.89
聚三氟氯乙烯	2.19	1.92	顺-聚异戊二烯	1.00	0.91
聚四氟乙烯	2.40	2.00	反-聚异戊二烯	1.05	0.90

表 7　常见溶剂的溶度参数

溶　剂	$\delta/(MJ/m^3)^{1/2}$	溶　剂	$\delta/(MJ/m^3)^{1/2}$
甲醇	29.6	苯	13.7
乙醇	26.0	氯甲烷	19.8
甲酸	27.6	二氯甲烷	19.8
乙酸	25.7	三氯甲烷	19.0
甲酚	27.1	1,2-二氯乙烷	20.0
苯酚	29.6	三氯乙烯	19.0
丙酮	20.4	四氯乙烯	19.2
正丙醇	24.2	四氯化碳	17.6
异丙醇	23.4	乙酸乙酯	18.6
正丁醇	23.2	环己烷	16.7
甲苯	18.2	环己酮	20.2
二甲苯	18.0	环己醇	23.2
乙醚	15.1	四氢呋喃	20.2
二甲醚	18.0	吡啶	22.2
甘油	33.6	水	47.7

表 8　常见聚合物的溶度参数

溶　剂	$\delta/(MJ/m^3)^{1/2}$	溶　剂	$\delta/(MJ/m^3)^{1/2}$
聚乙烯	16.3	聚醋酸乙烯酯	19.2
聚丙烯	16.3	尼龙-66	27.8
聚氯乙烯	19.4	乙丙橡胶	16.1
聚苯乙烯	18.7	聚异丁烯	16.1
聚甲基丙烯酸甲酯	18.7	天然橡胶	16.5
聚碳酸酯	19.4	顺-聚丁二烯	17.1
聚四氟乙烯	12.6	丁苯橡胶	17.1
聚三氟氯乙烯	14.7	氯丁橡胶	19.2
酚醛树脂	22.6	聚硫橡胶	19.2
聚对苯二甲酸乙二酯	21.8	聚二甲基硅氧烷	14.9
聚丙烯腈	28.7	醋酸纤维素	23.2

表 9　聚合物的特性黏数-相对分子质量关系式($[\eta]=KM^{\alpha}$)的常数

聚合物	溶剂	温度/℃	$K/\times10^3$	α	是否分级	测定方法	相对分子质量范围/$\times10^3$
聚乙烯(低压)	十氢萘	135	67.7	0.67	—	LS	3～100
聚乙烯(高压)	十氢萘	70	38.7	0.738	分	OS	0.26～3.5
		135	46	0.73	分	LS	2.5～64
聚丙烯(无规立构)	十氢萘	135	15.8	0.77	分	OS	2.0～40
聚丙烯(等规立构)	十氢萘	135	11.0	0.80	分	LS	2～62
聚丙烯(间规立构)	庚烷	135	10.0	0.80	分	LS	10～100

续表

聚合物	溶剂	温度/℃	$K/\times10^3$	α	是否分级	测定方法	相对分子质量范围/$\times10^3$
聚氯乙烯	环己酮	25	204	0.56	分	OS	9～45
	四氢呋喃	25	49.8	0.69	分	LS	1.9～15
	四氢呋喃	30	63.8	0.65	分	LS	3～32
聚苯乙烯	苯	25	9.18	0.743	分	LS	3～70
	苯	25	11.3	0.73	分	OS	7～180
	氯仿	25	11.2	0.73	分	OS	7～150
	氯仿	30	4.9	0.794	分	OS	19～273
	甲苯	25	13.4	0.71	分	OS	7～150
	甲苯	30	9.2	0.72	分	LS	4～146
聚苯乙烯(阴离子聚合)	苯	30	11.5	0.73	分	LS	25～300
聚苯乙烯(阳离子聚合)	甲苯	30	8.81	0.75	分	LS	25～300
聚苯乙烯(等规立构)	甲苯	30	11.0	0.725	分	OS	3～37
聚甲基丙烯酸甲酯	氯仿	25	4.8	0.80	分	LS	8～140
	苯	25	4.68	0.77	分	LS	7～630
	丁酮	25	7.1	0.72	分	LS	41～340
	丙酮	20	5.5	0.73	—	SD	4～800
	丙酮	25	7.5	0.70	分	LS,SD	2～740
	丙酮	30	7.7	0.70	—	LS	6～263
聚乙酸乙烯酯	丙酮	25	19.0	0.66	分	LS	4～139
	苯	30	56.3	0.62	分	OS	2.5～86
	丁酮	25	42	0.62	分	OS,SD	1.7～120
聚丙烯腈	二甲基甲酰胺	25	16.6	0.81	分	SD	4.8～27
		25	24.3	0.75	—	LS	3～26
		35	27.8	0.76	分	DV	3～58
聚乙烯醇	水	25	459.5	0.63	分	黏度	1.2～19.5
		30	66.6	0.64	分	OS	3～12
聚丙烯腈	二甲基甲酰胺	25	16.6	0.81	分	SD	4.8～27
		25	24.3	0.75	—	LS	3～26
		35	27.8	0.76	分	DV	3～58
硝化纤维素	丙酮	25	25.3	0.795	分	OS	6.8～22.4
	环己酮	32	24.5	0.80	分	OS	6.8～22.4
天然橡胶	苯	30	18.5	0.74	分	OS	8～28
	甲苯	25	50.2	0.667	分	OS	7～100
丁苯橡胶(50℃乳液聚合)	苯	25	52.5	0.66	分	OS	1～100
	甲苯	25	52.5	0.667	分	OS	2.5～50
	甲苯	30	16.5	0.78	分	OS	3～35
聚对苯二甲酸乙二醇酯	苯酚-四氯化碳(1∶1)	25	21.0	0.82	分	E	0.5～3
聚二甲基硅氧烷	甲苯	25	21.5	0.65	—	OS	2～130
	丁酮	30	48	0.55	分	OS	5～66

续表

聚合物	溶剂	温度/℃	$K/\times10^3$	α	是否分级	测定方法	相对分子质量范围/$\times10^3$
聚碳酸酯	氯仿	25	12.0	0.82	分	LS	1～7
	二氯甲烷	25	11.0	0.82	分	SD	1～27
聚甲醛	二甲基甲酰胺	150	44	0.66	—	LS	8.9～28.5
聚环氧乙烷	甲苯	35	14.5	0.70	—	E	0.04～0.4
	水	30	12.5	0.78	—	S	10～100
	水	35	16.6	0.82	—	E	0.04～0.4
尼龙-66	邻氯苯酚	25	168	0.62	—	LS,E	1.4～5
	间甲苯酚	25	240	0.61	—	LS,E	1.4～5
	甲酸(90%)	25	35.3	0.786	—	LS,E	0.6～6.5
聚己内酰胺	间甲苯酚	25	320	0.62	分	E	0.05～5
	甲酸(85%)	25	22.6	0.82	分	LS	0.7～12
尼龙-610	间甲苯酚	25	13.5	0.96	—	SD	0.8～24

注：测定方法一栏中，OS代表渗透压法，LS代表光散射法，E代表端基滴定法，SD代表超速离心和扩散法，DV扩散和黏度法。

表10 常见聚合物的英文名称、缩写

聚合物名称	英文缩写	聚合物英文名称
聚烯烃	PO	Polyolefin
聚乙烯(低密度)	LDPE	Low density polyethylene
聚乙烯(高密度)	HDPE	High density polyethylene
氯化聚乙烯	CPE	Chlorinated polyethylene
聚丙烯	PP	Polypropylene
聚异丁烯	PIB	Polyisobutylene
聚苯乙烯	PS	Polystyrene
高抗冲聚苯乙烯	HIPS	High impact polystyrene
聚氯乙烯	PVC	Poly(vinyl chloride)
氯化聚乙烯	CPVC	Chlorinated polyvinylchloride
聚四氟乙烯	PTFE	Poly(tetrafluoroethylene)
聚三氟氯乙烯	PCTFE	Poly(trifluoro-chloro-ethylene)
聚偏二氯乙烯	PVDC	Poly(vinylidene chloride)
聚乙酸乙烯酯	PVAc	Poly(vinyl acetate)
聚乙烯醇	PVA	Poly(vinyl alcohol)
聚乙烯醇缩甲醛	PVFM	Poly(vinyl formal)
聚丙烯腈	PAN	Polyacrylnitrile
聚丙烯酸	PAA	Poly(acrylic acid)
聚丙烯酸甲酯	PMA	Poly(methyl acrylate)
聚丙烯酸乙酯	PEA	Poly(ethyl acrylate)
聚丙烯酸丁酯	PBA	Poly(buthyl acrylate)
聚丙烯酸 β-羟乙酯	PHEA	Poly(hydroxyethyl acrylate)

续表

聚合物名称	英文缩写	聚合物英文名称
聚丙烯酸缩水甘油酯	PGA	Poly(glycidyl acrylate)
聚甲基丙烯酸	PMAA	Poly(methacrylic aicd)
聚甲基丙烯酸甲酯	PMMA	Poly(methyl methacrylate)
聚甲基丙烯酸乙酯	PEMA	Poly(ethyl methacrylate)
聚甲基丙烯酸正丁酯	PnBMA	Poly(n-buthyl methacrylate)
聚丙烯酰胺	PAAM	Polyacrylamide
聚 *N*-异丙基丙烯酰胺	PNIPAM	Poly(n-iopropylacrylamide)
聚乙烯基吡咯烷酮	PVP	Poly(vinylpyrrolidone)
天然橡胶	NR	Natural rubber
丁二烯橡胶	BR	Butadiene rubber
异戊橡胶	IR	Isoprene rubber
聚异戊二烯(顺式)	CPI	Cis-polyisoprene
聚异戊二烯(反式)	TPI	Trans-polyisoprene
丁腈橡胶	NBR(ABR)	Nitril-butadiene rubber
丁苯橡胶	SBR(PBS)	Styrene- butadiene rubber
氯丁橡胶	CR	Chloroprene rubber
乙丙橡胶	EPR	Ethylene-propylene copolymer
ABS 树脂	ABS	Acrylonitril-butadiene-styrene copolymer
涤纶纤维	PET	Poly(ethylene terephthalate)
聚碳酸酯	PC	Polycarbonate
不饱和树脂	UP	Unsaturated polyesters
聚酰胺	PA	Polyamide
聚氨酯	AU(PUR)	Polyurathane
环氧树脂	EP	Epoxy resin
脲醛树脂	UF	Urea-formaldehyde resins
三聚氰胺-甲醛树脂	MF	Melamine-formaldehyde resins
酚醛树脂	PF	Phenol-fomaldehyde resins
聚硅氧烷	SI	Silicones
聚苯醚	PPO	Poly(phenylene oxide)
聚苯硫醚	PPS	Poly(phenylene sulfide)
聚芳砜	PASU	Polyarylsulfone
聚酰亚胺	PI	Polyimide
聚苯并咪唑	PBI	Polybenzimidazole
聚氧化乙烯	PEO	Poly(ethylene oxide)
聚氧化丙烯	PPO	Poly(propylene oxide)
乙酸纤维素	CA	Cellulose acetate
硝酸纤维素	CN	Cellulose nitrate
羧甲基纤维素	CMC	Carboxymethyl cellulose
甲基纤维素	MC	Methyl cellulose